



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

TUOMAS SAKSA
KEINOSUOLIKUOREN SOVELTUVUUS SEOSPOLTTOON 18 MW
KERROSLEIJUKATTILASSA JA KOEPOLTON MITTAUSTEN LAA-
DUNTARKASTUS

Diplomityö

Tarkastaja: professori Jukka Konttinen
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
31. tammikuuta 2018

TIIVISTELMÄ

TUOMAS SAKSA: Keinosuolikuoren soveltuvuus seospolttoon 18 MW kerrosleijukattilassa ja koepoltton mittausten laaduntarkastus

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 90 sivua, 8 liitesivua

Marraskuu 2018

Ympäristö- ja energiatekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Energia- ja biojalostustekniikka

Työn tarkastaja: professori Jukka Konttinen

Avainsanat: keinosuolikuori, biomassan poltto, savukaasupäästöt, kerrosleijukattila, kuonaantuminen, likaantuminen, sintraantuminen, agglomeroituminen, kuumakorrosio

Perinteisten biomassapohjaisten polttoaineiden kasvava energiakäyttö nostaa niiden hintoja ja voi aiheuttaa tulevaisuudessa ongelmia niiden saatavuudessa. Erityisesti Suomen energiantuotannossa lisääntyvä puuperäisten biopolttoaineiden hyödyntäminen voi johtaa siihen, että niiden polttoa ei voida pitää enää hiilineutraalina. Energiayhtiöt pyrkivätkin jatkuvasti etsimään uusia ja halvempia biomassoja energiakäyttöön. Uusien biomassojen koostumusta tai ominaisuuksia ei vielä tunneta hyvin ja ne voivat aiheuttaa erilaisia ongelmia energiantuotantoprosesseissa, minkä takia on hyvä tutkia niiden palamiskäyttämistä.

Tässä työssä on tutkittu mahdollisuutta polttaa keinosuolikuorta perinteisten puupolttoaineiden kanssa lämpölaitoksen 18 MW kerrosleijukattilassa. Keinosuolikuori koostuu pääasiassa selluloosasta ja pitkäkuituisesta paperista. Soveltuvuus polttoaineeksi selvitettiin lämpölaitoksen normaalin toiminnan aikana koepoltolla, jossa mitattiin savukaasupäästöjä ja seurattiin palamisprosessia. Soveltuvuutta tarkasteltiin myös kirjallisuudesta löytyvillä indikaattoreilla, joilla voidaan ennakoida polttoaineen taipumusta aiheuttaa kerrosleijukattilan kuonaantumista, likaantumista, petihiekan agglomeroitumista tai lämpöpintojen korroosiota. Työssä tarkastettiin myös savukaasupäästömittausten onnistuminen vertailemalla mittaustuloksia teoriapohjalta laskettuihin savukaasupäästöihin.

Työssä tarkasteltujen päästömittaustulosten ja indikaattorien perusteella keinosuolikuorella ei ole merkittävää vaikutusta polton savukaasupäästöihin, mutta sillä voi olla taipumus aiheuttaa kattilan likaantumista ja petihiekan agglomeroitumista. Suolikuoren tuhkapitoisuus on toisaalta hyvin pieni, mikä vähentää sen mahdollisia haitallisia vaikutuksia. Indikaattoreiden voidaan arvioida olevan myös tavalliset puupolttoaineet huomioiden melko tarkkoja ennakoimaan polttoaineen palamiskäyttämistä. Keinosuolikuoren vaikutusten varmistamiseksi sen pitoisuutta polttoaineseoksessa pitäisi todennäköisesti kasvattaa ja sen koepolttojakson pitäisi olla pidempi. Savukaasupäästöjen teoreettisen tarkastelun perusteella mittaukset onnistuivat pääosin hyvin. Päästöläskenta oli toisaalta melko suppea, minkä takia mittaustulosten tarkkuudesta ei voida sen perusteella tehdä merkittäviä johtopäätöksiä.

ABSTRACT

TUOMAS SAKSA: Suitability of artificial sausage casings for mixed fuel combustion in an 18 MW bubbling fluidized bed boiler and an evaluation of the quality of combustion experiments

Master of Science Thesis, 90 pages, 8 Appendix pages

November 2018

Master's Degree Programme in Environmental and Energy engineering

Major: Energy and Biorefining Engineering

Examiner: Professor Jukka Konttinen

Keywords: artificial sausage casings, biomass combustion, flue gas emissions, bubbling fluidized bed boiler, slagging, fouling, sintering, agglomeration, high-temperature corrosion

Increasing utilization of biomass fuels is raising their prices and, in the future, may cause shortages in their supply. Especially in Finland, the increasing wood fuel utilization may lead to a situation where the combustion of wood fuels would not be considered carbon neutral anymore. As a result, there is a constant search for new low-cost biomass fuels for energy production. Composition and combustion properties of new biomass fuels are not well known, and they may cause problems in the energy production process, which is why their combustion properties should be examined.

This thesis examines the possibility to burn artificial sausage casings mixed with conventional wood fuels in an 18 MW bubbling fluidized bed boiler of a heating plant. Artificial sausage casing is a material mostly consisting of cellulose and long-fiber paper. The suitability of the sausage casings as a fuel was determined with a combustion experiment during normal operations of the heating plant. The concentrations of flue gas emissions were measured, and the combustion process was monitored during the combustion experiment. Indicators, which one can use to predict the tendency of a fuel to cause slagging, fouling, agglomeration of the bed material, or corrosion of the heat transfer surfaces, were also used to determine the sausage casings suitability as a fuel. The emission measurement accuracy was also evaluated based on theoretical emission calculations.

Based on the emission test data and the indicators examined in this thesis, artificial sausage casings do not have any significant effects on the flue gas emissions released during combustion but may tend to cause boiler fouling and agglomeration of the bed material. However, the ash content of the sausage casings is very small which reduces its potential harmful effects. Indicators accurately predict fuel combustion behavior when also considering conventional wood fuels. The concentration of sausage casings in the fuel mixture would probably need to be higher and the combustion test period would need to be longer to confirm its effects. According to the theoretical emission calculations, the combustion experiments mainly yielded valid results. However, the calculations were rather limited so no significant conclusion about the measurement accuracy can be drawn from them.

ALKUSANAT

Tämän diplomityön tekeminen aloitettiin syksyllä 2017 ja se valmistui viimein syksyllä 2018. Työ on tehty Adven Oy:lle yhteistyössä ViskoTeepak Ab Oy:n kanssa.

Ensimmäisenä haluaisin kiittää Adven Oy:tä diplomityömahdollisuudesta, tuotantopäällikkö Marko Metsävainiota työn aiheen ideoimisesta sekä kehityspäällikkö Jari Alinia ohjauksesta työhön liittyvien kokeiden suorittamisessa. Kiitos myös ViskoTeepak Ab Oy:lle yhteistyöstä koepolton järjestelyissä.

Kiitokset työni tarkastajalle professori Jukka Konttiselle ohjauksesta diplomityössä sekä nopeasta työn tarkastuksesta ja opintojeni loppuun saattamisesta.

Lopuksi haluaisin kiittää myös perhettäni ja ystäviäni tuesta sekä kannustuksesta opintojeni varrella.

Tampereella, 21.11.2018

Tuomas Saksa

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	BIOMASSAPOHJAISTEN POLTTOAINEIDEN OMINAISUUDET	3
2.1	Biomassan ominaisuuksien määrittäminen	4
2.2	Biomassan koostumus ja ominaisuudet	6
2.2.1	Ominaisuudet polttoaineena	6
2.2.2	Keinosuolikuori	9
2.3	Biomassan poltto kerrosleijutekniikalla.....	12
2.3.1	Palaminen leijukerroksessa	12
2.3.2	Savukaasupäästöjen hallinta	13
2.3.3	Jätteenpolto ja jätteen rinnakkaispolto.....	13
3.	TYYPILLISET ONGELMAT BIOMASSAN KERROSLEIJUPOLTOSSA	15
3.1	Leijukerrosmaterian agglomeroituminen.....	15
3.1.1	Agglomeroitumismekanismi	17
3.1.2	Agglomeroitumista ennustavat indikaattorit	19
3.2	Kattilapintojen likaantuminen ja kuonaantuminen.....	20
3.2.1	Lämpöpintojen kuonaantuminen	22
3.2.2	Lämpöpintojen likaantuminen.....	23
3.2.3	Kertymien muodostuminen	23
3.2.4	Likaantumista ja kuonaantumista ennustavat indikaattorit	24
3.3	Kattilan lämpöpintojen korroosio	27
3.3.1	Kaasufaasin kuumakorroosio	28
3.3.2	Kiinteän faasin kuumakorroosio.....	29
3.3.3	Matalan lämpötilan korroosio.....	31
3.3.4	Korroosion ennakointi.....	31
4.	BIOMASSAN POLTON SAVUKAASUPÄÄSTÖT.....	32
4.1	Epätäydellisestä palamisesta aiheutuvat päästöt	33
4.1.1	Polysykliset aromaattiset hiilivedyt	34
4.1.2	Haihtuvat orgaaniset yhdisteet.....	34
4.2	Palamisen tuotteina muodostuvat päästöt	35
4.2.1	Typen oksidit	35
4.2.2	Rikin oksidit	36
4.3	Polttoaineen epäpuhtauksien aiheuttamat päästöt	37
4.3.1	Dioksiinit ja furaanit	37
4.3.2	Kaasumaiset raskasmetallit	38
5.	KOEPOLTON JÄRJESTELYT JA KÄYTETYT TUTKIMUSMENETELMÄT	39
5.1	Laitoksen toiminta ja prosessiolosuhteet koepoltossa	39
5.1.1	Laitoksen normaali toiminta	40
5.1.2	Prosessiolosuhteet mittausten aikana	40
5.1.3	Koepoltossa käytetyt polttoaineet	41

5.2	Koepolton mittaukset ja näytteenotto	43
5.2.1	Savukaasumittaukset	44
5.2.2	Savukaasun lämpötilamittaus	45
5.2.3	Polttoaine- ja tuhkanäytteet	46
5.3	Teoreettisten savukaasupäästöjen ja massataseiden laskentamenetelmät....	48
5.3.1	Savukaasupäästöjen laskentamenetelmät	48
5.3.2	Massataseiden laskentamenetelmät	51
6.	SAVUKAASUPÄÄSTÖJEN JA MASSATASEIDEN LASKENTA.....	56
6.1	Mittausjaksojen savukaasupäästöt.....	56
6.1.1	Ensimmäisen mittausjakson savukaasupäästöt.....	56
6.1.2	Toisen mittausjakson savukaasupäästöt.....	57
6.1.3	Herkkyysanalyysi keinosuolikuoripitoisuudelle.....	58
6.2	Mittausjaksojen massataseet	60
6.2.1	Kattilan kokonaismassatase.....	61
6.2.2	Raskasmetallitase.....	62
7.	MITTAUSTEN JA LASKENNAN TULOKSET SEKÄ NIIDEN VERTAILU ...	64
7.1	Keinosuolikuoren koepolton mittautulokset.....	64
7.1.1	Jatkuvatoimisesti mitatut savukaasupäästöt	65
7.1.2	Lentotuhkan pääalkuaineiden sekä raskasmetallien pitoisuudet ...	66
7.1.3	Vertailu ympäristöluvan ja jätteenpolttoasetuksen raja-arvoihin ..	68
7.2	Laskennalliset savukaasupäästöt	69
7.2.1	Laskennallisten savukaasupäästöjen vertailu mittautuloksiin.....	70
7.2.2	Keinosuolikuoripitoisuuden herkkyysanalyysin tulokset	72
7.3	Massataseiden tulokset ja vertailu	75
7.3.1	Kokonaismassataseet	75
7.3.2	Lentotuhkan pääalkuaineet.....	76
7.3.3	Raskasmetallien massataseet	76
7.4	Palamiskäyttäytymistä ennakoivat indikaattorit.....	78
7.4.1	Taipumus aiheuttaa likaantumista ja kuonaantumista	78
7.4.2	Taipumus aiheuttaa leijukerroksen agglomeroitumista	80
7.4.3	Taipumus aiheuttaa kuumakorroosiota	80
8.	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	82
	LÄHTEET	84

LIITE A: KOEPOLTON SAVUKAASUMITTAUKSET

LIITE B: POLTTAINE- JA LENTOTUHKA-ANALYYSIT

LIITE C: TULIPESÄN LÄMPÖTILAMITTAUKSET

LYHENTEET JA MERKINNÄT

BIO	2. mittausjakson polttoaineseos: 38 % kierrätyspuu, 19 % kuusenkuori ja 43 % rankahake	
CPD	engl. cyclopentadiene, syklopentadieeni	
DT	engl. deformation temperature, muodonmuutoslämpötila	
FT	engl. flow temperature, juoksevuuslämpötila	
HACA	engl. hydrogen abstraction carbon addition, vedyn erotus ja hiilen lisäys –mekanismi	
HC	hiilivedyt	
HT	engl. hemisphere temperature, puolipallolämpötila	
I-TEQ	engl. toxic equivalency, toksinen ekvivalenssi	
PAH	polysykliset aromaattiset hiilivedyt	
PCDD/F	polyklooratut dibentso-p-dioksiinit ja dibentsofuraanit	
S/BIO	1. mittausjakson polttoaineseos: 5 % suolikuori, 14 % metsätähdehake, 19 % kuusen kuori, 21 % rankahake ja 41 % kierrätyspuu	
SCR	engl. selective catalytic reduction, selektiivinen katalyyttinen pelkistys	
SNCR	engl. selective non-catalytic reduction, selektiivinen ei-katalyyttinen pelkistys	
SST	engl. shrinkage starting temperature, kutistumisen alkulämpötila	
TGA	engl. thermogravimetric analysis, termogravimetrinen analyysi	
THR	engl. total heat release, kokonaislämmönluovutus	
TOC	engl. total organic carbon, kokonaisorgaaninen hiili	
VOC	engl. volatile organic solids, haihtuvat orgaaniset yhdisteet	
λ	ilmakerroin	
φ	suhteellinen kosteus	%
ρ_i	savukaasun tiheys	kg/m ³
$\phi_{\text{Polttoaine}}$	polttointeho	MW
AI	alkali-indeksi	
A_{tp}	tulipesän poikkipinta-ala	
B/A_{+P}	emäs-happosuhde	
Cl^r	kloorin massaosuus polttoaineessa	
$c_{p,i}$	savukaasun ominaislämpökapasiteetti	kJ/kgK
$c_{p,sk}$	savukaasujen ominaislämpökapasiteetti	kJ/kgK
$c_{p,sv}$	syöttöveden ominaislämpökapasiteetti	kJ/kgK
F_U	likaantumiskerroin	
$h_{mt,sk}$	savukaasujen tuntuva entalpia	kJ/kg
h_{tp}	tulipesän korkeus	m
k.a.	kuiva-aine	
m-%	massaosuus	%
M_{ar}	saapumiskosteus	%
M_C	hiilen moolimassa	g/mol
M_H	vedyn moolimassa	g/mol
M_N	typen moolimassa	g/mol
m_{ilma}	ilman massa	kg/kgpa
M_O	hapen moolimassa	g/mol

m_{pa}	polttoaineen massa	kgpa
\dot{m}_{pa}	polttoaineen massavirta	kgpa/s
M_S	rikin moolimassa	g/mol
m_{sk}	savukaasujen massa	kg/kgpa
\dot{m}_{sk}	savukaasujen massavirta	kg/s
\dot{m}_{sv}	syöttöveden massavirta	kg/s
m_{tuhka}	tuhkan massa	kg/kgpa
$n_{C,pa}$	polttoaineen sisältämän hiilen ainemäärä	mol/kgpa
$n_{CO_2,sk}$	hiilidioksidin ainemäärä savukaasuissa	mol/kgpa
$n_{H,pa}$	polttoaineen sisältämän vedyn ainemäärä	mol/kgpa
$n_{H_2O,ilma}$	ilman sisältämän veden ainemäärä	mol/kgpa
$n_{H_2O,pa}$	polttoaineen sisältämän veden ainemäärä	mol/kgpa
$n_{H_2O,sk}$	veden ainemäärä savukaasuissa	mol/kgpa
\dot{n}_{ilma}	ilman moolivirta	mol/s
$\dot{n}_{ilma}/kiertokaasu$	kiertokaasun sisältämän ilman moolivirta	mol/s
$\dot{n}_{kiertokaasu}$	kiertokaasun moolivirta	mol/s
n_n	ainemäärä normaalitilassa	moln
\dot{n}_n	moolivirta normaalitilassa	moln/s
$n_{N_2,ilma}$	ilman sisältämän typen ainemäärä	mol/kgpa
$n_{N,pa}$	polttoaineen sisältämä typen ainemäärä	mol/kgpa
$n_{N_2,sk}$	typen ainemäärä savukaasuissa	mol/kgpa
$n_{O_2,ilma}$	ilman sisältämän hapen ainemäärä	mol/kgpa
$n_{O,pa}$	polttoaineen sisältämän hapen	mol/kgpa
$n_{O_2,sk}$	hapen ainemäärä savukaasuissa	mol/kgpa
$n_{O_2,st}$	stökiömetrisen hapen ainemäärä	mol/kgpa
$\dot{n}_{primääri}$	primääri-ilman moolivirta	mol/s
$\dot{n}_{sekundääri}$	sekundääri-ilman moolivirta	mol/s
NO_x	typen oksidit	
$n_{SO_2,sk}$	rikkidioksidin ainemäärä savukaasuissa	mol/kgpa
n_{sk}	savukaasujen ainemäärä	mol/kgpa
p_h	vesihöyryn paine	bar
p'_h	kylläisen vesihöyryn paine	bar
q_i	tehollinen eli alempi lämpöarvo	MJ/kg
q_{iw}	tehollinen eli alempi lämpöarvo saapumiskosteudessa	MJ/kg
q_s	kalorimetrinen eli ylempi lämpöarvo	MJ/kg
R_A	agglomeroitumiskerroin	
R_S	kuonaantumiskerroin	
S^d	rikin massaosuus polttoaineessa	
SO_x	rikin oksidit	
τ	viipymäaika	s
T	lämpötila	°C, K
$T_{1,sk}$	savukaasujen lämpötila ennen ekonomaiseria	°C
$T_{2,sk}$	savukaasujen lämpötila ekonomaiserin jälkeen	°C
$T_{1,sv}$	syöttöveden lämpötila ennen ekonomaiseria	°C
$T_{2,sv}$	syöttöveden lämpötila ekonomaiserin jälkeen	°C
T_{ref}	referenssilämpötila	25 °C
$v\%$	tilavuusosuus	%

V_m	ideaalikaasun moolitilavuus normaalitilassa	0,02241 m ³ n/mol
\dot{V}_n	tilavuusvirta normaalitilassa	m ³ n/s
$\dot{V}_{sk,n}$	savukaasujen tilavuusvirta normaalitilassa	m ³ n/s
\dot{V}_{sk}	savukaasujen tilavuusvirta	m ³ /s
x_{tuhka}	tuhkan dimensioton massaosuus polttoaineessa	
x_{K2O}	kaliumoksidin dimensioton massaosuus tuhkassa	
x_{Na2O}	natriumoksidin dimensioton massaosuus polttoaineessa	
$y_{H2O,ilma}$	veden dimensioton mooliosuus ilmassa	
y_i	savukaasun dimensioton mooliosuus savukaasuissa	
$y_{O2,sk}$	hapen dimensioton mooliosuus savukaasuissa	

1. JOHDANTO

Ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi Euroopan unioni on asettanut tavoitteeksi vähentää kasvihuonekaasupäästöjä 40 %:lla vuoteen 1990 verrattuna (European Commission 2014). EU:n ja Suomen omien päästövähennystavoitteiden saavuttamiseksi Suomessa pyritään jatkuvasti vähentämään energiantuotantoa fossiilisilla polttoaineilla ja lisäämään uusiutuvaa energiantuotantoa. Tämä merkitsee kasvavaa tuulivoiman, aurinkoenergian ja biomassapohjaisten polttoaineiden hyödyntämistä sähkön- ja lämmöntuotannossa. Suomessa hyödynnetään energiantuotannossa jo nyt paljon perinteisiä puupolttoaineita sekä puunjalostusteollisuuden jäteliemiä. Niiden energiakäyttö tulee myös lisääntymään merkittävästi tulevina vuosina (Arasto et al. 2018). Samalla metsäteollisuus investoi uusiin biotuotetehtaisiin, jotka tarvitsevat valtavia määriä raaka-ainepuuta tuotteidensa valmistukseen (Simula 2018). Kasvava bioenergiantuotanto ja biotuotteiden valmistus on aiheuttanut keskustelua eri tahojen välillä siitä, ajaudutaanko tulevaisuudessa tilanteeseen, jossa biomassan hyödyntäminen ei ole enää kestävää tai hiilineutraalia. Kasvava puubiomassojen hyödyntäminen nostaa myös niiden hintoja (Rautiainen 2018). Suomen Luonnonvarakeskuksen laskelmien mukaan puubiomassojen energiakäyttöä olisi kuitenkin vielä jonkin verran varaa lisätä, sillä kestävästä hakkuumahdollisuuksista käytettiin 2017 noin 86 % ja uutta puustoa kasvoi 20 miljoonaa kuutiometriä (Luonnonvarakeskus 2018).

Energiantuotantoon pyritään nyt jatkuvasti etsimään uusia ja edullisia polttoaineita perinteisten biomassapohjaisten polttoaineiden ohella korvaamaan fossiilisia polttoaineita. Edullisia polttoaineita voitaisiin saada esimerkiksi bioperäisistä tuotanto- ja maatalousjätteistä. (Saidur et al. 2011) Uusien ja haastavampien biopolttoaineiden hyödyntäminen voi kuitenkin tuoda uusia odottamattomia ongelmia energiantuotantoprosessissa, minkä takia niiden kattava tutkiminen jo etukäteen on tärkeää.

Tässä työssä on tutkittu mahdollisuutta hyödyntää ViskoTeepak Ab Oy:n keinosuolikuoren valmistuksessa syntyvää asiakkaalle kelpaamatonta keinosuolikuorijätettä energiantuotantoon Adven Oy:n Hangon lämpölaitoksella. Keinosuolikuoren pääraaka-aineita ovat abaca-kasvin lehdistä valmistettu pitkäkuituinen paperi sekä männyn selluloosa (ViskoTeepak 2017). Keinosuolikuorta on tarkoitus polttaa lämpölaitoksella tavallisesti poltettavien puupolttoaineiden kanssa 18 MW kerrosleijukattilassa, jolla tuotetaan prosessihöyryä sekä kaukolämpöä.

Soveltuvuus polttoaineeksi testattiin lämpölaitoksella ensin kaksi päivää kestäneelle mekaanisella polttokokeella, jossa seurattiin, kuinka keinosuolikuori kulkeutuu polttoaineensyöttöasemalta kattilaan. Lisäksi tarkkailtiin sen palamisen vaikutusta eri prosessiparametreihin. Mekaanisen polttokokeen jälkeen järjestettiin joulukuussa 2017 virallinen

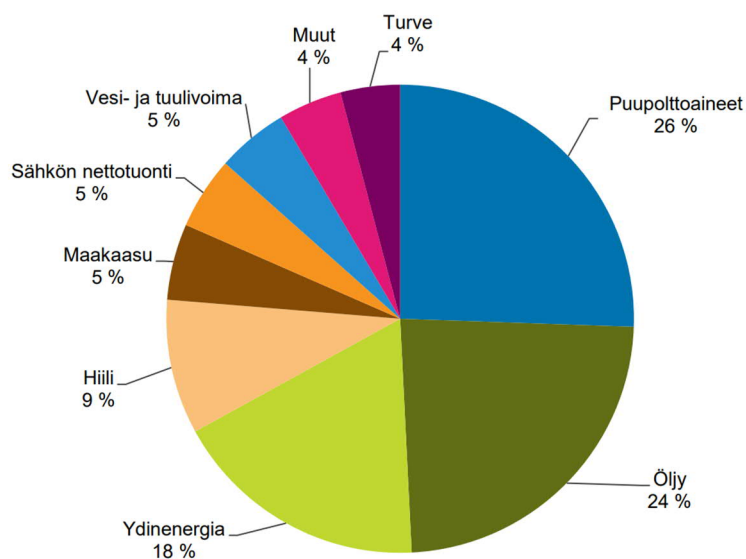
kaksipäiväinen koepoltto, jossa mitattiin keinosuolikuoren polton savukaasupäästöjä ja tarkkailtiin sen vaikutusta palamisprosessiin. Lisäksi koepolton aikana otettiin tuhka- ja polttoainenäytteet sekä mitattiin lämpötilaa kattilan tulipesässä. Koepoltosta laadittiin raportti, jossa vertailtiin savukaasupäästöjä laitoksen ympäristöluvassa määriteltyihin päästörajoihin sekä valtioneuvoston jätteenpolttoasetuksen raja-arvoihin. Vertailun tarkoituksena oli selvittää, voidaanko keinosuolikuoren poltolle saada ympäristölupa.

Tämän työn tarkoituksena on tutkia keinosuolikuoren soveltuvuutta polttoaineeksi ja tarkastaa sen koepolton mittausten onnistuminen hyödyntäen kvantitatiivisia tutkimusmenetelmiä. Työssä käsitellään aluksi biomassapohjaisten polttoaineiden ominaisuuksia yleisesti, niiden polton savukaasupäästöjä ja niiden poltossa tyypillisesti eteen tulevia ongelmia. Sen jälkeen työssä lasketaan keinosuolikuoren ja laitoksen tavallisen hakeeseoksen seospoltosta aiheutuvat teoreettiset savukaasupäästöt polttoaineen koostumuksen sekä poltossa vallinneiden olosuhteiden perusteella. Teoreettisia päästöjä verrataan koepoltossa mitattuihin päästöihin. Koepoltossa poltettiin vain pieni määrä keinosuolikuorta, joten teoreettisten päästöjen avulla suoritetaan myös herkkyysanalyysi poltettavan keinosuolikuoren määrän vaikutukselle laitoksen päästöihin. Koelaitoksen kerrosleijukattilalle suoritetaan myös massataselaskenta, jossa erityisesti tarkastellaan raskasmetallitaseita. Lisäksi työssä määritetään kirjallisuudesta löytyvien polttoaineen koostumuksiin perustuvien indikaattoreiden perusteella keinosuolikuoren ja muiden laitoksella käytettävien polttoaineiden taipumus aiheuttaa likaantumista, kuonaantumista, petimateriaalin agglomeroitumista tai lämpöpintojen korroosiota.

Työn avulla voidaan tarkastaa ovatko koepolton mittaustulokset luotettavia ja voisiko keinosuolikuoren polttoa jatkaa tulevaisuudessa laajemmassa mittakaavassa. Vaikka polttoa ei jatkettaisi koelaitoksella, Adven Oy saa työstä tietoa keinosuolikuoren päästöistä ja palamiskäyttäytymisestä, jos sitä poltetaan jossakin toisessa yrityksen laitoksessa. Työn perusteella voidaan arvioida myös muiden biomassapohjaisten polttoaineiden palamiskäyttäytymistä.

2. BIOMASSAPOHJAISTEN POLTTOAINEIDEN OMINAISUUDET

Biomassapohjaisten polttoaineiden laajamittainen hyödyntäminen energiantuotannossa on yksi tärkeimmistä keinoista vähentää kasvihuonekaasupäästöjä. Biomassapohjaisten polttoaineiden, etenkin puuperäisten biomassojen, hyödyntäminen Suomen energiantuotannossa on merkittävässä roolissa suurten metsävarantojen takia. Suomessa on myös paljon teollisuutta, jonka sivutuotteena syntyvää energiantuotantoon soveltuvaa biomassaa (esim. metsätähde, puru, mustalipeä) on paljon tarjolla. Kuvassa 1. on esitettyä Suomen energian kokonaiskulutus energialähteittäin vuonna 2016. Kuvasta voi huomata, että puupolttoaineet ovat 26 % osuudella merkittävin energianlähde Suomen kokonaisenergiankulutuksesta. (Tilastokeskus 2017) Suomessa on puupolttoaineiden lisäksi käytössä myös muita biomassapohjaisia polttoaineita. Näitä ovat esimerkiksi turve, agrobiomassa sekä yhdyskuntien, maatalouden ja teollisuuden energiantuotantoon soveltuva orgaaninen jäte. Agrobiomassaksi luetaan esimerkiksi peltobiomassa (ruokohelpi, olki, öljykasvit) sekä lanta, pilaantunut rehu ja teurasjätteet. (Timonen 2007)



Kuva 1. Energian kokonaiskulutus Suomessa 2016 (Tilastokeskus 2017)

Biomassapohjaiset polttoaineet eroavat kemialliselta koostumukseltaan ja ominaisuuksiltaan hyvin paljon toisistaan. Myös epäorgaaniset ainekset ja niiden pitoisuudet vaihtelevat paljon, riippuen biomassasta ja sen alkuperästä. Poltossa tuhkaan päätyvistä epäorgaanisista aineista erityisesti alkali- ja maa-alkalimetallit yhdessä piin (Si), rikin (S) ja kloorin (Cl) kanssa aiheuttavat monia ongelmia biomassan polttoprosessissa. Tuhkan kemiallisen koostumuksen tunteminen on erityisen tärkeää, jotta voidaan ennustaa esimerkiksi sen taipumusta sintraantua, kertyä kattilan lämmönsiirtopinnoille tai aiheuttaa kor-

roosiota. Biomassan palamiskäyttäytymistä arvioitaessa huomioidaan erityisesti sen sisältämien alkalimetallien, kuten natriumin (Na) ja kaliumin (K) sekä kloorin pitoisuus. (Jenkins et al. 1998; Nunes et al. 2016)

Biomassapohjaisten polttoaineiden luokittelua varten on kehitetty erilaisia standardisoituja ominaisuuksien määrittämenetelmiä (Raiko et al. 1995). Puuperäisiä polttoaineita hyödynnetään paljon energiatuotannossa ja niitä on tutkittu paljon. Sen lisäksi on erilaisia biomassapohjaisia kierrätys- ja jätepolttoaineita, joita hyödynnetään nykyään kasvavissa määrin. Ne saattavat kuitenkin epäpuhtauksien takia aiheuttaa ongelmia palamisprosessissa (Vesanto et al. 2007). Sen lisäksi on tutkittu haastavampia polttoaineita, kuten maatalousperäisiä heinäkasveja ja muita vielä vähemmän hyödynnettyjä polttoaineita. Työssä tarkasteltu keinosuolikuori on pääosin puu- ja kuituperäinen, mutta sen palamisominaisuuksia ei ole vielä tarkemmin tutkittu. Vaihtelevien ominaisuuksien takia biomassapohjaisia polttoaineita on hyvä polttaa kerrosleijukattilassa, koska sillä on helppo hallita polton savukaasupäästöjä (Vakkilainen 2017).

2.1 Biomassan ominaisuuksien määrittäminen

Biomassapohjaiset polttoaineet ovat ainekoostumukseltaan hyvin epähomogeenisia. Suurten eroavaisuuksien takia biomassojen ominaisuudet pyritään määrittämään standardisoiduilla analysointimenetelmillä. Nämä menetelmät pohjautuvat pääasiassa kivihiilellä tehtyihin tutkimuksiin. Kivihiilelle kehitettyjä analysointimenetelmiä voidaan usein käyttää suoraan biomassapohjaisille polttoaineille, mutta joitain menetelmiä täytyy muokata biopolttoaineelle sopivaksi. (Raiko et al. 1995) Suomessa vuoden 2012 jälkeen kiinteiden biopolttoaineiden analyysimenetelmät ovat pohjautuneet eurooppalaisiin EN-standardeihin tai kansainvälisiin ISO-standardeihin (Alakangas et al. 2016).

Kiinteästä polttoaineesta selvitetään yleensä haihtuvien aineiden, kosteuden, tuhkan ja haihtumattoman hiilen osuudet sekä sen alkuainekoostumus, lämpöarvo ja tuhkan sulamiskäyttäytyminen (Alakangas et al. 2016). Korkea kosteuspitoisuus vähentää biomassan palamisessa vapautuvaa lämpöenergiaa, eli heikentää sen lämpöarvoa. Palaminen on eksotermiäinen reaktio, kun taas veden höyrystyminen on voimakkaasti endotermiäinen reaktio. (Jenkins et al. 1998) Korkea haihtuvien aineiden määrä suhteessa haihtumattoman hiilen määrään taas lisää polttoaineen reaktiivisuutta. Korkea tuhkapitoisuus lisää polttoaineen riskiä aiheuttaa tuhkaan liittyviä ongelmia, kuten petihiekan agglomeroitumista, kattilan likaantumista ja kuumakorroosiota sekä lisää polttoaineen kuljetus- ja käsittelykuluja merkittävästi. (García et al. 2013)

Biomassan lämpöarvo on tärkeä tieto sen polttotekniikan tai muun termisen konversio-prosessin suunnittelussa ja mallinnuksessa. Polttoaineille määritetään yleensä kalorimetrisen eli ylempi lämpöarvo ja tehollinen eli alempi lämpöarvo. (Friedl et al. 2005; Sheng & Azevedo 2005) Biomassan lämpöarvo voidaan määrittää tarkasti pommikalorimetrin

avulla. Kyseinen mittaustekniikka on kuitenkin melko työläs, minkä takia on pyritty kehittämään korrelaatioita biomassan lämpöarvon arvioimiseksi. Kirjallisuudesta löytyykin useita empiirisillä kokeilla määritettyjä korrelaatioita, joilla pyritään arvioimaan lämpöarvoa teknisen analyysin ja alkuainekoostumuksen perusteella. (Sheng & Azevedo 2005) Ensimmäiset korrelaatiot tehtiin kivihiilelle, ja vasta myöhemmin on yritetty johtaa korrelaatioita myös biomassalle (Friedl et al. 2005). Kuiva-aineen ylemmän lämpöarvon arvioimisessa käytetään usein kaavan (1) mukaista Dulongin korrelaatiota

$$q_s = 338,2 \times C + 1442,8 \times \left(H - \frac{O}{8}\right) + 94,2 \times S, \quad (1)$$

jossa q_s ylempi lämpöarvo [MJ/kg] ja C , H , O sekä S ovat alkuaineiden massaosuuksien prosenttilukemat tuhkatomassa kuiva-aineessa. Dulongin korrelaatiosta voidaan johtaa myös tehollinen lämpöarvo kaava (2) mukaan

$$q_i = q_s - 219,6 \times H, \quad (2)$$

jossa q_i on tehollinen lämpöarvo [MJ/kg] ja H on massaosuuden prosenttilukema kuiva-aineessa. Yleensä suunnittelussa kiinnostaa myös polttoaineen tehollinen lämpöarvo saapumiskosteudessa, joka voidaan laskea kaavalla (3).

$$q_{iw} = q_i \times \left(\frac{100 - M_{ar}}{100}\right) - 24,43 \times M_{ar} \quad (3)$$

Kaavassa q_{iw} on tehollinen lämpöarvo saapumiskosteudessa [MJ/kg] ja M_{ar} on polttoaineen saapumiskosteus [%]. Kaavoja (1), (2) ja (3) on käytetty myös tämän työn laskentiosassa koepolton polttoaineseosten vertailuun. (Raiko et al. 1995)

Polttoaineen tuhkasta tutkitaan usein pääalkuaineet alumiini (Al), kalsium (Ca), rauta (Fe), magnesium (Mg), natrium (Na), fosfori (P), pii, titaani (Ti) ja kalium (K). Pääalkuaineet ovat yhteydessä tuhkan sulamisominaisuuksiin ja ne voivat aiheuttaa kerrostumien muodostumista sekä korroosiota. Tuhkan koostumuksessa kiinnitetään huomiota myös hivenaineisiin (raskasmetalleihin) arseeni (As), kadmium (Cd), elohopea (Hg), lyijy (Pb), sinkki (Zn), barium (Ba), koboltti (Co), kromi (Cr), kupari (Cu), molybdeeni (Mo), mangaani (Mn) ja vanadium (V), jotka vaikuttavat savukaasu- ja hiukkaspäästöihin sekä tuhkakkerrostumien muodostumiseen. Lisäksi ne voivat edistää myös kattilan metallipintojen korroosiota. Raskasmetallit vaikuttavat merkittävästi myös tuhkan hyötykäyttömahdollisuuksiin. (Obernberger et al. 2006)

Biomassatuhkien sulamiskäyttäytymistä voidaan tarkastella eurooppalaisen standardin (CEN/TS 15370-1 2006) mukaisilla tuhkan muodonmuutoslämpötiloilla: kutistumisen alkulämpötila (SST), muodonmuutoslämpötila (DT), puolipallolämpötila (HT) ja juoksevuuslämpötila (FT). Menetelmä ei kuitenkaan ole kovin tarkka, koska tuhka voi esimerkiksi paisua kuumennettaessa tuhkaan jääneen palamattoman hiilen palaessa, jolloin muodonmuutoslämpötiloja on näytteestä vaikea tunnistaa (Niu et al. 2016).

Tuhkan sulamiskäyttäytyminen riippuu pääasiassa tuhkan koostumuksesta, joka taas riippuu paljon polttoaineesta. Tuhka voi sulaessaan aiheuttaa kerrosleijukattilassa petimate-riaalin agglomeroitumista. Sula tuhka voi myös aiheuttaa kattilan lämmönsiirtopintojen likaantumista ja kuonaantumista, jolloin kattilan hyötysuhde heikkenee. Potentiaalisten tuhkaan liittyvien ongelmien takia on hyvä tuntee käytettävän polttoaineen tuhkan koostumus ja sulamiskäyttäytyminen. (Boström et al. 2012) Tuhkaan liittyvistä ongelmista on kerrottu tarkemmin kappaleessa 3.

2.2 Biomassan koostumus ja ominaisuudet

Biomassalla tarkoitetaan yleensä kasvi- ja eläinperäistä materiaalia (Saidur et al. 2011). Biomassapohjaiset polttoaineet voidaan jakaa alalajeittain: metsä- ja puuperäiset materiaalit, ruohokasvit, maatalousperäiset sivutuotteet sekä jätepolttoaineiden ja jätteiden biohajoava osa. Kasvipерäinen biomassa koostuu fotosynteesissä muodostuneista rakenteellisista ja ei-rakenteellisista hiilihydraateista. Biomassa koostuu pääasiassa selluloosasta, hemiselluloosasta, ligniinistä, lipideistä, proteiineista, yksinkertaisista sokereista, tärkkelyksestä, vedestä, hiilivedyistä ja epäorgaanisista tuhkaa muodostavista aineksista. Näiden komponenttien osuudet kasvin rakenteessa vaihtelee kasvilajin, kasvin osan, kasvuvaiheen ja kasvuolosuhteiden mukaan. (Jenkins et al. 1998)

Biomassan tyypistä riippuen sen polton kannalta olennaisten aineiden koostumus vaihtelee paljon. Sen lisäksi eri biomassat sisältävät vaihtelevissa määrin epäpuhtauksia ja palamattomia aineita. Monimuotoisten ominaisuuksiensa takia biomassapohjaisten polttoaineita on vaikea luokitella ja vertailla. Työssä käsitelty keinosuolikuori luokitellaan jätepolttoaineeksi, mutta se ei tyypillisten jätepolttoaineiden tapaan sisällä juurikaan epäpuhtauksia.

2.2.1 Ominaisuudet polttoaineena

Biomassapohjaisten polttoaineiden etuna on ensisijaisesti se, että ne ovat uusiutuvia ja vähäpäästöisiä, eikä poltossa muodostu hiilidioksidin (CO_2) nettopäästöjä. Sen lisäksi biomassaa polttamalla voidaan vähentää muitakin haitallisia päästöjä, kuten typen oksideja (NO_x) ja rikin oksideja (SO_x). Biomassan tuhkalla on myös kyky sitoa poltossa vapautuvia haitallisia aineita. Biomassan heikkouksia ovat esimerkiksi korkea kosteuspitoisuus ja joidenkin likaantumista aiheuttavien aineiden korkeat pitoisuudet. (Saidur et al. 2011)

Biomassa sisältää paljon haihtuvia aineita, tyypillisesti noin 70 – 80 m-%. Tämä on paljon verrattuna esimerkiksi kivihiileen, jonka koostumuksesta 10 – 50 m-% on haihtuvia aineita. (Sami et al. 2001) Biomassa sisältää hiilihydraattirakenteensa takia paljon happea verrattuna perinteisiin fossiilisiin polttoaineisiin. Biomassan hiilihydraattirakenteen takia se sisältää myös paljon happea. Happipitoisuus on keskimäärin 30 – 40 m-% biomassan kuiva-aineksesta. Biomassa koostuu suurimmaksi osaksi hiilestä, jota on tuhkan määrästä

riippuen kuiva-aineesta noin 30 – 60 m-%. Hiilen ja hapen lisäksi kolmas merkittävä orgaanisen aineksen komponentti on vety, jota on kuiva-aineesta noin 5 – 6 m-%. Pääkomponenttien lisäksi biomassassa sisältää myös typpeä, rikkiä ja klooria vaihtelevissa määrin, mutta yleensä kuitenkin alle 1 m-% kuiva-aineesta. Näiden osuus on pieni biomassan koostumuksesta, mutta ne ovat merkittävässä roolissa haitallisten savukaasupäästöjen muodostumisessa. Lisäksi kloori ja rikki voivat aiheuttaa tuhkan kuonaantumista ja likaantumista kattilan lämmönsiirtopinnoille. (Jenkins et al. 1998)

Epäorgaanisten aineiden pitoisuudet vaihtelevat hyvin paljon biomassanpohjaisilla polttoaineilla. Kaikki biomassat sisältävät tietyissä määrin ravinteita, kuten typpi (N), P ja K sekä muita epäorgaanisia aineita, kuten Ca, Mg, Na ja Si. (Williams et al. 2012) Puuperäiset polttoaineet sisältävät yleensä paljon kalsiumia ja kaliumia. (Saidur et al. 2011) Suomessa yleisesti polttoaineen hyödynnettyjä puuperäisiä biomassoja ovat esimerkiksi metsätähdehake, rankahake ja puun kuoret. Metsätähdehake on Suomessa määrällisesti yksi merkittävimmistä bioperäisistä polttoaineista. Metsätähdehake koostuu vaihtelevasti puun latvoista, oksista ja neulasista. Jos metsätähteet sisältävät paljon viheraineita, voi likaantumista aiheuttavien alkali- ja maa-alkalimetallien, kuten kaliumin ja natriumin pitoisuus nousta erityisen korkeaksi. Rankahake on karsittua runkopuuta, joka sisältää vähän viheraineita. Kuori ei sisällä viheraineita, mutta sillä on yleensä korkea kosteus ja tuhkapitoisuus. (Alakangas 2000) Biomassapohjaiset jäte- ja kierrätyspolttoaineet voivat sisältää paljon klooria ja niillä on usein korkea tuhkapitoisuus. Tuhka voi myös sisältää korkeita pitoisuuksia raskasmetalleja. (Vesanto et al. 2007) Maatalousperäisillä polttoaineilla, kuten ruohovartisilla kasveilla voi olla korkea pitoisuus kaliumia, klooria, piitä sekä rikkiä. (Jenkins et al. 1996)

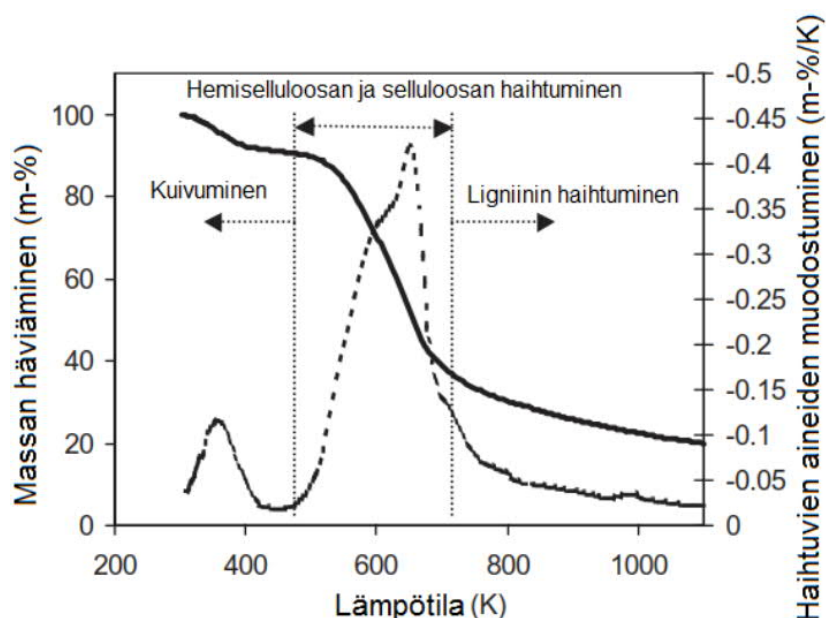
Biomassan kosteus on tyypillisesti hyvin korkea. Korkea kosteuspitoisuus voi vaikeuttaa polttoaineen syttymistä, laskee adiabaattista palamislämpötilaa tulipesässä ja heikentää palamista, minkä takia muodostuu enemmän epätäydellisen palamisen reaktiotuotteita, kuten hiilimonoksidia (CO). Kosteaa biomassaa vaatii pidemmän viipymäajan tulipesässä, jotta se ehtii kuivua ennen haihtuvien aineiden haihtumista ja jäännöshiilen palamista. Biomassa vaatii siis suuremman tulipesän, jotta saavutetaan riittävä viipymäaika tulipesän kuumassa osassa täydellisen palamisen saavuttamiseksi. Biomassan korkea kosteuspitoisuus heikentää myös sen lämpöarvoa. (Jenkins et al. 1998; Werther et al. 2000)

Biomassoja on vertailu monien eri ominaisuuksien perusteella. Vertailuun käytetyt kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet jakavat biomassat kuitenkin yleensä hyvin karkeasti. Biomassapohjaisia polttoaineita on vertailtu esimerkiksi polttoaineen kuiva-aineen alkuainekoostumuksen perusteella. Taulukossa 1. on joidenkin biomassojen koostumukset. Taulukossa on myös polttoaineiden tuhkapitoisuus, kosteus ja tehollinen lämpöarvo.

Taulukko 1. Biomassapohjaisten polttoaineiden koostumuksia (Moilanen 2006; Alakan-gas & Wiik 2008; Deng et al. 2018)

	Metsä- tähde- hake	Kuu- sen kuori	Sahan- puru, mänty	Veh- nän korsi	Kierrä- tyspuu	Maissin korsi	Ranka- hake, mänty
C (m-% k.a.)	51,3	49,9	51,0	47,3	50,7	46,18	51,8
H (m-% k.a.)	6,1	5,9	6,0	5,9	6,15	4,89	6,1
O (m-% k.a.)	40,9	41,4	42,8	41,5	40,12	40,50	41,2
N (m-% k.a.)	0,4	0,4	0,08	0,6	0,625	1,09	0,3
S (m-% k.a.)	0,02	0,03	0,0	0,07	0,05	0,25	0,01
Cl (m-% k.a.)	0,0076	0,0279	< 0,005	0,1710	0,07	0,055	0,0042
K (m-% k.a.)	0,1377	0,3003	0,0480	0,548	0,077	1,221	0,0983
Na (m-% k.a.)	0,0076	0,0089	0,0020	0,0140	0,042	-	0,0042
F (m-% k.a.)	-	-	-	-	< 0,002	-	-
Tuhka (m-% k.a.)	1,3	2,3	0,08	4,7	2,35	7,09	0,6
Kosteus (m-%)	10,7	5,3	15,3	10,3	-	-	3,9
q _i (kJ/kg)	19,34	18,54	19,03	17,65	18,75	-	19,56

Kuten taulukosta 1. voi huomata, alkuainekoostumuksen perusteella ei yleensä saa ko-vinkaan selviä eroja biomassojen välille. Toinen tapa on tarkastella biomassoille tyypil-listen biokemiallisten komponenttien: selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini rakennetta sekä termisiä ominaisuuksia. Kuvassa 2. on esimerkiksi männylle suoritettu termogravi-metrinen analyysi (TGA), josta voi nähdä näiden eri komponenttien haihtumisen vaiheet.



Kuva 2. Haihtumisvaiheet männyn termogravimetrisessä analyysissä, muokattu läh-teestä (Lapuerta et al. 2004)

TGA:ssa materiaalia lämmitetään inertissä kaasussa kontrolloidusti, tasaisella lämpötilan nousulla ja tutkitaan massanmuutosta lämpötilan suhteen (Dorez et al. 2014). Kuvassa 2. on selvästi nähtävillä lignoselluloosapohjaiselle polttoaineelle tyypilliset kolme vaihetta: nesteen haihtuminen, hemiselluloosan ja selluloosan haihtuminen sekä ligniinin haihtuminen (Lapuerta et al. 2004).

2.2.2 Keinosuolikuori

Keinosuolikuori on makkarankuoreksi tarkoitettu synteettinen kuitumainen materiaali. Poltettavaksi tarkoitettu keinosuolikuori on asiakkaalle kelpaamaton materiaalin valmistuksessa syntyvä jae. Tämä keinosuolikuorijae luokitellaan jätteeksi, koska se on materiaalia, jonka haltija on poistanut tai aikoo poistaa käytöstä (Jätelaki 2011). Materiaali on hyvin kuivaa ja elintarviketuotteiden kuoreksi tarkoitettuna se sisältää hyvin vähän epäpuhtauksia. Kuivana materiaali muistuttaa visuaalisesti kiiltäväpintaista irrokepaperia. Keinosuolikuoren palamisominaisuuksista ei löydy tietoa kirjallisuudesta, mutta sen komponenttien: selluloosan, pitkäkuituisen paperin ja glyserolin palamiskäyttäytymisestä löytyy jonkin verran tutkimuksia. Taulukossa 2. on esitetty keinosuolikuoren polttoainekoostumus.

Taulukko 2. Puhtaan kuivan keinosuolikuoren polttoainekoostumus ja sen tuhkan sulaamisominaisuudet

Ominaisuus	
C (m-% k.a.)	43,4
H (m-% k.a.)	6,9
O (m-% k.a.)	49,15
N (m-% k.a.)	< 0,1
S (m-% k.a.)	0,081
Cl (m-% k.a.)	0,03
K (m-% k.a.)	< 0,01
Na (m-% k.a.)	0,045
F (m-% k.a.)	0,011
Tuhka (m-% k.a.)	0,27
Kosteus (m-%)	13,7
q_i (kJ/kg)	16,06
Kutistumisen alkamislämpötila, SST (°C)	630
Muodonmuutoslämpötila, DT (°C)	1080
Puolipallolämpötila, HT (°C)	1160
Juoksettavuuslämpötila, FT (°C)	1180

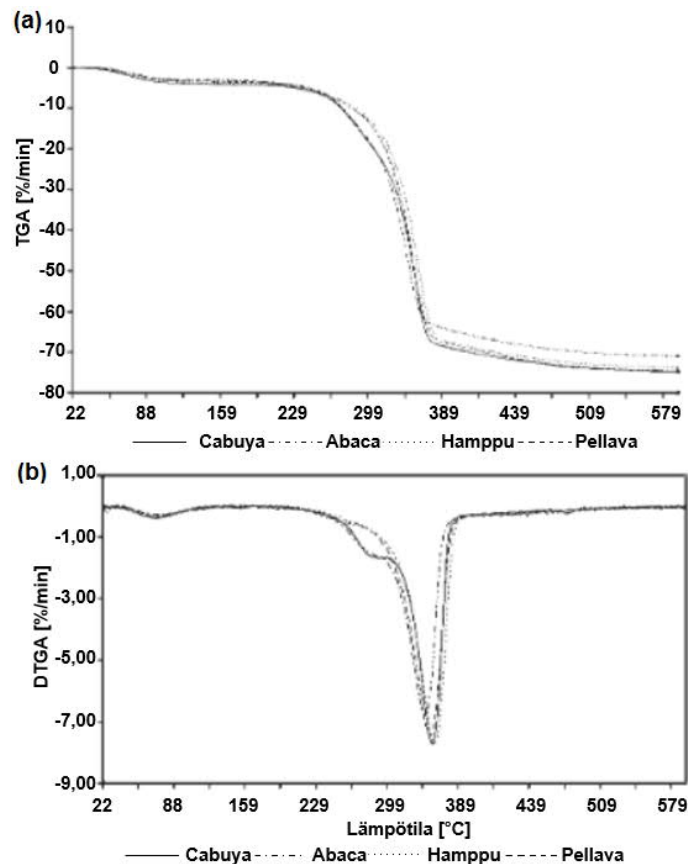
Kuten taulukosta 2. voi huomata, keinosuolikuori eroaa polttoaineena jonkin verran esimerkiksi perinteisesti puuperäisistä polttoaineista. Keinosuolikuorella on perinteisiin lignoselluloosapohjaisiin biopolttoaineisiin verrattuna korkea happipitoisuus. Syynä tähän on todennäköisesti sen koostumuksesta viidesosan muodostava ja pehmittimenä toimiva glyseroli ($C_3H_8O_3$) (ViskoTeepak 2017). Keinosuolikuori sisältää tavallisiin puupolttoaineisiin verrattuna melko paljon myös natriumia. Keinosuolikuoren tehollinen lämpöarvo

on alhainen, mutta kuivana materiaalina tehollinen lämpöarvo on saapumiskosteudessa melko korkea. Taulukossa 3. on esitettyä keinosuolikuoren koostumus.

Taulukko 3. Keinosuolikuoren keskimääräinen koostumus (ViskoTeepak 2017)

Aine	Pitoisuus (m-%)
Selluloosa	50
Pitkäkuituinen paperi	25
Glyseroli	20
Vesi	5

Keinosuolikuoren koostumuksesta neljäsosan muodostava pitkäkuituinen paperi valmistetaan abaca-kasvin (toiselta nimeltä manilahamppu) lehdistä saadusta luonnonkuidusta (ViskoTeepak 2017). Tutkimuksessaan (Kozłowski & Władyka-Przybylak 2008) ovat tarkastelleet lignoselluloosakuitujen palamiskäyttäytymistä, selvittäessään mahdollisuutta hyödyntää niitä komposiittimateriaalien vahvikkeena. Tutkimuksessa testattiin luonnonkuitujen, kuten abaca-kuidun termistä stabiiliutta termogravimetrisellä analyysillä. Abaca-kuidun analyysissä käytettiin heliumkaasua ja lämpötilan nousua 5 °C/min. Analyysin tulokset ovat esitettyinä kuvassa 3, jossa (a) kuvaa massan muutosta lämpötilan funktiona ja (b) massan muutosnopeus lämpötilan funktiona.



Kuva 3. Luonnonkuitujen massan muutos (a) ja massan muutosnopeus (b) lämpötilan funktiona, muokattu lähteestä (Kozłowski & Władyka-Przybylak 2008)

Kuten kuvasta 3. voi huomata, abaca-kuidun TGA-käyrässä on havaittavissa kolme vaihetta. Perustuen (Lapuerta et al. 2004) tutkimukseen metsäteollisuus jätteiden termisestä hajoamisesta, abaca-kuidun hajoamisvaiheet voidaan luokitella seuraavasti: ensin kuidusta lähtee kosteutta noin lämpötilaan 260 °C asti, lämpötilavälillä 260 – 350 °C kevyimmät haihtuvat aineet haihtuvat ja lopuksi lämpötilasta 350 °C eteenpäin raskaammat haihtuvat aineet haihtuvat sekä jäännöshiili palaa. Lämpötilavälillä 260 – 350 °C tapahtuva nopea hajoaminen johtuu hemiselluloosan ja selluloosan hajoamisesta ja 350 °C eteenpäin kuidusta haihtuu ligniini (Lapuerta et al. 2004). Abaca-kuitu palaa siis hyvin stabiilisti kapealla lämpötilavälillä ja sen haihtumisvaiheet ovat hyvin samanlaiset kuin kuvan 2. männyllä. Männyn haihtumisen nopein vaihe on tosin hieman korkeammassa lämpötilassa (noin 420 °C). Yhtäläisyydet johtuvat todennäköisesti hyvin samankaltaisesta selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini –koostumuksesta, joka on abaca-kuidulla keskimäärin: 56 – 63% selluloosa, 7 – 10 % ligniini ja 15 – 17 % hemiselluloosa (Kozłowski & Władyka-Przybylak 2008).

Puolet keinosuolikuoren koostumuksesta on männystä erotettua pitkäkuituisen paperin päälle regeneroitua selluloosaa (ViskoTeepak 2017). Tutkimuksessaan (Dorez et al. 2014) tarkastelivat lignoselluloosapohjaisen biomassan pääkomponenttien: selluloosa, ksylaani (hemiselluloosayhdiste) ja ligniinin palamiskäyttäytymistä. Tutkimuksen mukaan ksylaani ja ligniini hajoavat laajalla lämpötila välillä (220 – 350 °C ja 200 – 500 °C), kun taas selluloosalla on selvä huippukohta termisessä hajoamisessa lämpötilassa 370 °C. Selluloosa vapauttaa kaikista kolmesta komponentista eniten myös lämpöä, sillä sen kokonaislämmönluovutus (THR) oli 8,6 MJ/kg verrattuna ksylaanin ja ligniinin THR:n, joka oli 4,5 MJ/kg.

Viidesosa keinosuolikuoresta on glyserolia, joka toimii materiaalin pehmittimenä. Glyseroli on biodieselin valmistusprosessin (triglyseridien vaihtoesteröinti) sivutuote ja sitä syntyy noin 0,1 kg jokaista valmistettua kiloa biodieseliä kohden. Glyserolia syntyy tällä hetkellä enemmän kuin sitä ehditään teollisuudessa käyttää, minkä takia on tutkittu uusia tapoja hyödyntää sitä esimerkiksi poltossa tai pyrolyysissä. (Bartocci et al. 2018) Puhtaasta glyserolista 52 m-% on happea, minkä takia sillä on alhainen kalorimetrinen lämpöarvo (noin 19 MJ/kg). Glyserolia voidaan esimerkiksi biomassaan sekoitettuna pyrolysoida tai polttaa. On tutkittu esimerkiksi mahdollisuutta pyrolysoida pellettejä, joihin on sekoitettu glyserolia tai polttaa hakkuutähteistä ja glyserolista valmistettuja brikettejä. Tutkimuksessaan (Bartocci et al. 2018) havaitsivat, että glyseroli lisäsi pyrolyysikaasun saantoa sekä nosti sen lämpöarvoa. Tutkimuksessaan (Raslavičius 2012) taas havaitsi, että glyseroli vähensi brikettien tuhkapitoisuutta ja nosti sen lämpöarvoa. Glyseroli ei lisännyt merkittävästi haitallisia päästöjä, kuten NO_x-kaasuja.

Keinosuolikuoren koostumuksesta puolet onselluloosaa, ja pitkäkuituisen paperin koostumuksesta selluloosaa on hieman yli puolet. Kokonaisuudessaan keinosuolikuoresta suurin osa on siis selluloosaa, mistä päätellen se oletettavasti palaa stabiilisti kapealla lämpötilavälillä. Glyserolin läsnäolo materiaalissa laskee sen tuhkapitoisuutta ja nostaa sen

lämpöarvoa verrattuna lignoselluloosapohjaisten polttoaineiden pääkomponentteihin. keinosuolikuoren matala kosteuspitoisuus nostaa myös sen tehollista lämpöarvoa saapumiskosteudessa.

2.3 Biomassan poltto kerrosleijutekniikalla

Kerrosleijutekniikka soveltuu hyvin monenlaisten polttoaineiden polttoon sekä niiden seospolttoon. Kerrosleijutekniikka soveltuu myös hyvin heikkolaatuisille polttoaineille, joilla on korkea tuhka- sekä kosteuspitoisuus. (Atimtay & Topal 2004) Biomassapohjaisilla polttoaineilla on usein korkea kosteuspitoisuus ja matala lämpöarvo, minkä takia kerrosleijupoltto soveltuu erityisen hyvin niiden polttoon. Biomassa voi sisältää myös paljon epäorgaanisia aineita (esim. K, Na ja Cl), jotka aiheuttavat korroosiota sekä alentavat tuhkan sulamislämpötilaa. Kerrosleijukattila toimii kuitenkin normaalisti matalassa ja tasaisessa lämpötilassa, minkä takia näiden epäorgaanisten aineiden haittavaikutukset jäävät vähäisiksi. (Vakkilainen 2017) Laajan polttoainevalikoiman lisäksi kerrosleijupoltolla on korkea palamisen hyötysuhde ja sillä voidaan helposti hallita polton haitallisia päästöjä, kuten NO_x ja SO_x (Basu 2006).

Työssä käsitelty keinosuolikuori luokitellaan jätteeksi. Kerrosleijutekniikkaa voidaan hyödyntää myös jätteenpolttoon tai jätteen rinnakkaispolttoon. Jos kattilaa käytetään jätteenpolttoon tai jätteen rinnakkaispolttoon, on jätteenpolttoasetuksessa 151/2013 määritellyt vaatimukset käytetylle polttotekniikalle ja päästöjen valvonnalle (Valtioneuvoston asetus jätteen polttamisesta 2013). Jätteenpoltossa ongelmia saattaa aiheuttaa poltettavan jätteen korkea tuhkapitoisuus ja sen sisältämä palamaton materiaali, kuten metalli- ja lasikappaleet. Jätteenpoltossa voi epäpuhtauksien takia muodostua myös haitallisia päästöjä. (Vesanto 2006)

2.3.1 Palaminen leijukerroksessa

Kerrosleijutekniikassa polttoaine poltetaan kerroksessa, jota leijutetaan sen alapuolelta leijusuutinarinasta syötettävällä ilmalla. Leijukerrosmateriaalina käytetään yleensä tavalista hiekkaa, joka on pääasiassa piidioksidia (SiO_2). Polttoaine syötetään pudotuskanavia pitkin tulipesään leijukerroksen yläpuolelta. Raskaammat polttoainepartikkelit putoavat leijukerrokseen, jossa ne kuivuvat ja kaasuuntuvat. Kevyet polttoainepartikkelit kaasuuntuvat ja palavat jo leijukerroksen yläpuolella olevassa vapaassa tilassa. Suurin osa jännöshiilestä palaa leijukerroksessa ja muodostunut tuhka poistetaan suppiloista arinan alta. (Koskelainen et al. 2006; Huhtinen et al. 2008)

Kuuman leijukerroksen korkean lämpökapasiteetin ansiosta hyvin kosteakin polttoaine kuivuu nopeasti, mikä vähentää polttoaineen vaihtelevan kosteuden vaikutuksia. Tulipesässä on hyvä pitää tasainen lämpötila, koska liian alhainen lämpötila ei riitä polttoaineen itsesyttymiseen eikä systeemi pysty ylläpitämään palamista. Liian korkea lämpötila voi aiheuttaa leijukerroksen agglomeroitumista. (Vakkilainen 2017) Palamislämpötila on

yleensä suhteellisen matala noin 800 – 950 °C (Koskelainen et al. 2006). Biomassan tuhka sisältää usein kuitenkin alkali- ja maa-alkalimetalleja, jotka laskevat tuhkan sulamislämpötilaa. Liian korkea lämpötila voi siis johtaa tuhkan sulamiseen ja sen seurauksena leijukerrosmateriaalin agglomeroitumiseen tai lämmönsiirtopintojen likaantumiseen. (Olofsson et al. 2002)

Kerrosleijukattilaan syötetään ilma yleensä vaiheistetusti kolmessa osassa. Primääri-ilma syötetään kattilan alaosaan arinasuuttimien läpi ja sekundääri-ilma syötetään leijukerros- sen yläpuolelta. Primääri- ja sekundääri-ilman välisessä osassa polttoaine pääasiassa kuivuu ja haihtuu sekä jäännöshiili palaa. Sekundääri-ilmasta ylöspäin olevassa vapaassa tilassa haihtuneet aineet palavat loppuun. Lämpötilan ja päästöjen hallitsemiseksi tulipesän yläosasta syötetään vielä tertiääri-ilma. (Koskelainen et al. 2006; Vakkilainen 2017)

2.3.2 Savukaasupäästöjen hallinta

Kerrosleijupoltolla voidaan melko yksinkertaisesti hallita biomassan poltossa tyypillisiä päästöjä (NO_x ja SO_x) edelle kuvatulla ilman vaiheistuksella. Typen oksidien pitoisuudet jäävät kerrosleijupoltossa vähäisiksi, koska palamislämpötila on suhteellisen alhainen ja ilma syötetään kattilaan vaiheistetusti. Matala lämpötila estää palamisilman sisältämän typen hapettumisen termiseksi typen oksidiksi. Ilman vaiheistuksen avulla hapen määrä ei nouse paikallisesti liian korkeaksi, jolloin jo muodostuneet typen oksidit voivat pelkistyä molekyylitypeksi (N_2). (Basu 2006) Esimerkiksi tämän työn koepolttolaitoksella primääri-ilman joukkoon syötetään kierrätettyä savukaasua, mikä myös laskee happipitoisuutta tulipesän alaosassa. Typen oksidien muodostumista käsitellään tarkemmin kappaleessa 4.2.1.

Kuten taulukosta 1. voi huomata, biomassan koostumuksessa on yleensä hyvin vähän rikkiä. Kerrosleijupoltossa polttoaineen rikistä aiheutuvia SO_x -päästöjä voidaan tehokkaasti vähentää lisäämällä leijukerros- hiekan joukkoon kalkkikiveä (CaCO_3) tai dolomiittia ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (Koskelainen et al. 2006). Tulipesään syötetty kalkkikivi kalsinoituu ja muodostunut kalkki (CaO) sitoo poltossa vapautuvan kaasumaisen rikin (Vainio 2014).

2.3.3 Jätteenpolto ja jätteen rinnakkaispolto

Jätettä ja kierrätyspolttoaineita voidaan polttaa rinnakkaispolttona perinteisten polttoaineiden kanssa tavallisessa kerrosleijukattilassa. Tällöin kuitenkin jäte ei saa sisältää suuria määriä metalleja, klooria tai tuhkan sulamislämpötilaa alentavia alkali- ja maa-alkalimetalleja. Sen lisäksi kattilan yhteyteen on lisättävä riittävät savukaasun puhdistusjärjestelmät. Lähtökohtaisesti jätteenpoltoon suunnitellussa kerrosleijukattilassa on esijäähdytyskammio, jonne savukaasut kulkeutuvat tulipesästä. Esijäähdytyskammio on tyhjä kattilan osa, jossa savukaasujen höyrystyneet metallit ja epäorgaaniset aineet tiivistyvät ennen kattilan lämmönsiirtimiä. (Vesanto 2006)

Jätteenpoltossa voi muodostua vaarallisia päästöjä, kuten dioksiineja ja furaaneja (PCDD/F). Tämän takia savukaasuilla on oltava riittävä viipymäaika korkeissa lämpötiloissa, jotta yhdisteet ehtivät hajota. Yhdisteitä muodostuu erityisen paljon lämpötiloissa 250 – 400 °C, joten pitkää viipymäaika näissä lämpötiloissa täytyy välttää. PCDD/F-yhdisteiden muodostumista lisää myös polttoaineen kloori ja metallinen kupari. (Vesanto 2006) Jätteenpolttoasetuksessa määritellään, että jätteenpoltossa ja jätteen rinnakkaispoltossa savukaasujen on viivyttävä yli 850 °C lämpötilassa hapettavissa olosuhteissa vähintään kaksi sekuntia. Lämpötila on saavutettava viimeisen ilmansyötön jälkeen. (Valtioneuvoston asetus jätteen polttamisesta 2013)

Riittävän pitkällä viipymäajalla taataan, että poltossa muodostuu mahdollisimman vähän palamattomia päästöjä. Kun tiedetään savukaasun tilavuusvirta kattilan jälkeen normaaliolosuhteissa, niin viipymäaika voidaan arvioida kaavalla (4)

$$\tau = \frac{h_{tp} \cdot A_{tp}}{\dot{V}_{sk,n} \cdot \frac{T_{sk} + 273,15 \text{ K}}{273,15 \text{ K}}}, \quad (4)$$

jossa τ on viipymäaika [s], h_{tp} on tulipesän korkeus [m], A_{tp} on tulipesän poikkipinta-ala [m²], $\dot{V}_{sk,n}$ on savukaasun tilavuusvirta normaaliolosuhteissa [m³n/s] ja T_{sk} savukaasun keskilämpötila tulipesässä [°C]. (Kontula 2012)

Kattila on varustettava tukipolttimella, joka käynnistyy välittömästi, jos savukaasujen lämpötila on polttoilman viimeisen syötön jälkeen alle 850 °C. Polttoaineensyöttöjärjestelmän on myös estettävä polttoaineen syöttäminen, jos savukaasujen lämpötila laskee alle 850 °C tai jokin jatkuvatoimisesti mitattavista päästöistä ylittää sille asetetun raja-arvon. Jätteenpolttolaitoksella ja jätteen rinnakkaispolttolaitoksella on mitattava jatkuvatoimisesti taulukossa 4. esitettyjä päästöjä. Sen lisäksi savukaasuista on mitattava vähintään kaksi kertaa vuodessa raskasmetallien Cd, Tl, Hg, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni ja V pitoisuudet sekä dioksiinien ja furaanien pitoisuudet. Savukaasujen viipymäaika ja vähimmäislämpötila tulipesässä sekä happipitoisuus on myös tarkastettava kahdesti vuodessa (Valtioneuvoston asetus jätteen polttamisesta 2013)

Taulukko 4. Jätteenpoltossa ja jätteen rinnakkaispoltossa mitattavien jatkuvatoimisten savukaasupäästöjen vuorokausikeskiarvojen raja-arvot (Valtioneuvoston asetus jätteen polttamisesta 2013)

Epäpuhtaus	Raja-arvo (mg/m ³ n)
Hiukkasten kokonaismäärä	10
Hiilimonoksidi	50
Typen oksidit (NO _x)	400*
Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC)	10
Suolahappo (HCl)	10
Fluorivety (HF)	1
Rikkidioksidi (SO ₂)	50

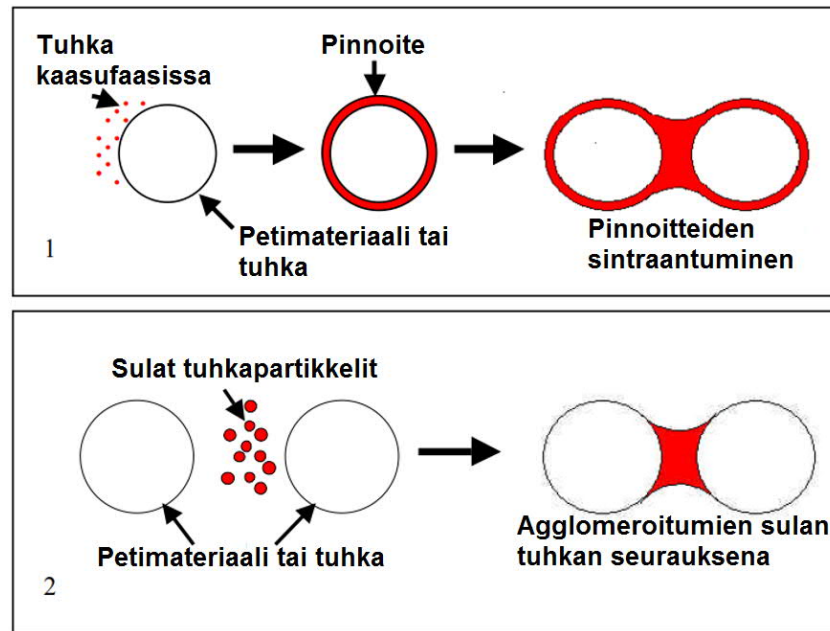
* Raja-arvo, kun jätteenpolttolaitoksen nimelliskapasiteetti on yli 6 tonnia/tunti

3. TYYPILLISET ONGELMAT BIOMASSAN KERROSLEIJUPOLTOSSA

Biomassapohjaiset polttoaineet eroavat usein koostumukseltaan hyvin paljon toisistaan ja biomassalaadunkin sisäisesti koostumus sekä ominaisuudet voivat vaihdella hyvin paljon. Vaihteleva biomassan laatu vaikeuttaa sopivan polttotekniikan ja palamisolosuhteiden suunnittelua. Usein biomassan poltossa hyödynnetään kerrosleijutekniikkaa, koska se sopii hyvin vaihtelevalle biomassan laadulle, eikä se ole niin herkkä korkealle kosteuspitoisuudelle (Vakkilainen 2017). Vaihtelevan laadun lisäksi biomassan polttoa voi hankaloittaa sen sisältämät epäorgaaniset ainekset. Biomassat sisältävät paljon usein paljon alkuaineita: K, Na, Cl, S, Si, Mg ja Fe. Kaikki nämä aineet osallistuvat vaihtelevissa määrin tuhkaperaisiin ongelmiin kerrosleijukattilassa (Jenkins et al. 1998). Biomassan kerrosleijupoltossa tyypillisimmät ongelmat johtuvat pääasiassa tuhkasta ja sen sisältämien aineiden kemiallisista reaktioista kattilassa. Ongelmia ovat esimerkiksi leijukerroksen agglomeroituminen, kattilan lämpöpintojen likaantuminen ja kuonaantuminen sekä korroosio (Niu et al. 2016). Tässä kappaleessa käsitellään näitä biomassalle tyypillisiä ongelmia sekä olosuhteita, jotka vaikuttavat niiden ilmaantumiseen. Lisäksi käydään läpi kirjallisuudesta löytyviä indikaattoreita, joilla voidaan ennakoida biomassan tuhkan käyttäytymistä kattilassa.

3.1 Leijukerrosmateriaalin agglomeroituminen

Leijukerroksen (leijupedin) agglomeroitumisella tarkoitetaan kiinteiden petipartikkelien tarrautumista toisiinsa sitovan materiaalin vaikutuksesta (van der Drift & Olsen 1999). Agglomeroituminen voidaan karkeasti jakaa kahteen tyyppiin: sulan tuhkan aiheuttama agglomeroituminen tai petipartikkelien päälle muodostuvan pinnoitteen aiheuttama agglomeroituminen. Todellisuudessa agglomeroituminen voi tapahtua myös kummankin edellä mainitun mekanismin yhdistelmänä. (Visser 2004) Kuvassa 4. on esitetty nämä kaksi päämekanismia. Kerrosleijupoltossa on havaittu, että agglomeroitumista aiheuttaa erityisesti polttoaineen tuhkan sisältämät alkali- ja maa-alkalimetallit, jotka yhdessä rikin, kloorin, fosforin tai piin kanssa muodostavat matalan sulamislämpötilan yhdisteitä. (Olofsson et al. 2002). Biomassan tuhka sisältää melko paljon alkali- ja maa-alkalimetalreja, kuten kaliumia ja natriumia, joiden pitoisuus on korkea erityisesti nopeakasvuisten viljelykasvien tuhkassa. (van der Drift & Olsen 1999)



Kuva 4. Petipartikkelien agglomeroituminen pinnoitteen takia (1) ja sulan tuhkan takia (2), muokattu lähteestä (Visser 2004)

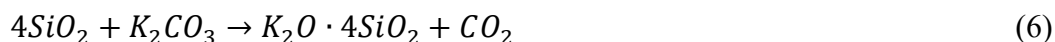
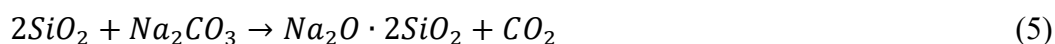
Kuvassa 4. petipartikkelien päälle muodostuvat pinnoitteet tarttuvat toisiinsa sintraantamalla. Sintraantuminen aiheuttaa myös sulan faasin läsnäolosta johtuvan agglomeroitumisen. Tuhkapartikkelien sintraantuminen vaikuttaa lisäksi tuhkakerrostumien muodostumiseen kattilan lämpöpinnoille. Kirjallisuudessa on esitetty sintraantumiselle kolme mekanismia: tuhkan osittainen sulaminen, sulan tai osittain sulan tuhkan viskoosinen virtaus ja kemialliset reaktiot. (Skrifvars et al. 1998) Sintraantumisella tarkoitetaan prosessia, jossa riittävän korkean lämpötilan seurauksena partikkelit kiinnittyvät toisiinsa atomitason diffuusiolla (van der Drift & Olsen 1999).

Leijukerroksen agglomeroituminen on yksi suurimmista ongelmista kerrosleijupoltossa, koska se heikentää leijukerroksen leijutusominaisuuksia ja voi aiheuttaa sen osittaisen tai täydellisen romahtamisen (Öhman et al. 2000). Agglomeroitumisen voi havaita esimerkiksi kasvavasta leijutusilman nopeudesta. Jos agglomeroitumista ei tapahdu, leijukerrosta ilmassa kannatteleva minimileijutusnopeus pysyy melko tasaisena, vaikka lämpötila nousee. Kun leijupedissä alkaa esiintyä agglomeroitumista, leijutusilman nopeus kasvaa yhtäkkiä nopeasti. (Lin et al. 2003) Leijupedin putoamisen voi huomata myös nopeasta paine-eron laskusta pedin yli sekä vaihtelevista lämpötiloista eri puolilla petiä (Olofsson et al. 2002).

3.1.1 Agglomeroitumismekanismit

Kirjallisuudessa esitettyjä agglomeroitumismekanismeja ovat edelle mainitut petipartikkelin päälle muodostuvien pinnoitteiden sintraantuminen sekä sulan tuhkan aiheuttama petipartikkelien tarttuminen. Sintraantumiselle tunnetaan kolme edellä mainittua mekanismia: tuhkan osittainen sulaminen, viskoosinen virtaus ja kemialliset reaktiot. Pinnoitteesta seuraavan agglomeroitumisen on havaittu olevan vallitseva mekanismi kaupallisen mittakaavan laitoksissa. (Visser 2004; Brus et al. 2005; Llorente et al. 2006)

Tuhkan osittaisesta sulamisesta johtuvassa sintraantumisessa sulaneet alkaliyhdisteet reagoivat petimateriaalin SiO_2 kanssa muodostaen petipartikkeleja sitovan väliaineen. Lämpötilan laskiessa alle sulamispisteen alkaliyhdisteet kiteytyvät ja sitovat petipartikkelit toisiinsa. Näitä yhdisteitä ovat esimerkiksi natrium-, kalium-, kalsium- ja magnesiumsulfaatit sekä kloridit ja karbonaatit. (Skrifvars et al. 1998; van der Drift & Olsen 1999) Polttoaineen natriumkarbonaatti (Na_2CO_3) tai kaliumkarbonaatti (K_2CO_3) voivat esimerkiksi reagoida piidioksidin kanssa reaktioiden (5) ja (6) mukaisesti.



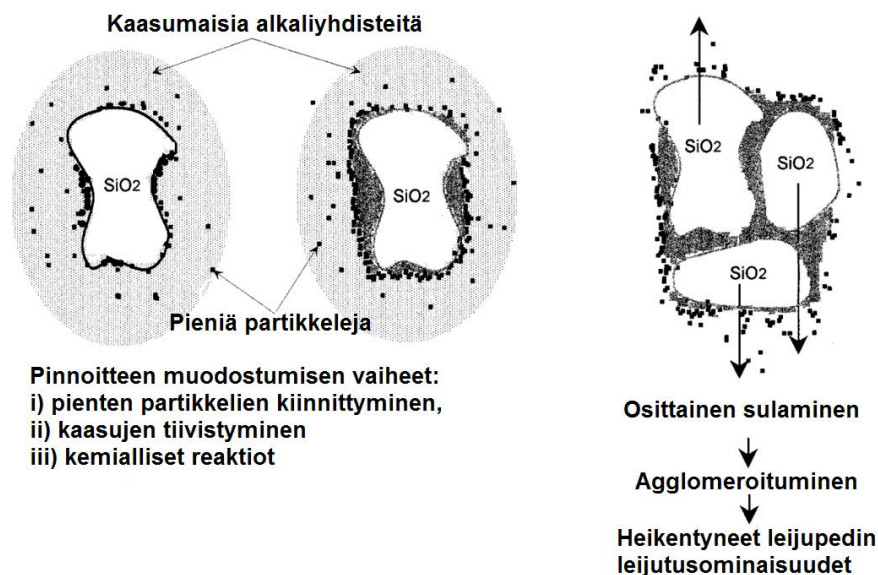
Reaktion (5) tuotteena syntyvän yhdisteen sulamislämpötila on vain 874 °C ja reaktion (6) tuotteena syntyvän yhdisteen 764 °C, kun puhtaan piidioksidin sulamislämpötila on 1450 °C. (Werther et al. 2000) Sintraantuminen on tässä tapauksessa suoraan riippuvainen sulan tuhkan määrästä. Tämä on vallitseva sintraantumismekanismi polttoaineille, joiden tuhkassa on paljon alkalimetalleja. (Skrifvars et al. 1998; van der Drift & Olsen 1999)

Viskoosisen virtauksen aiheuttama sintraantuminen on ominaista silikaattipohjaisille tuhkalke. Silikaattituhkan saavuttaessa sen sulamislämpötilan se muodostaa hyvin korkean viskositeetin nestefaasin, joka jäähtyessään takaisin alle sulamislämpötilan ei kiteydy täysin kiinteäksi faasiksi vaan se jähmettyy hyvin korkean viskositeetin lasimaiseksi faasiksi. Lasimaiset tuhkapartikkelit voivat kasvaa yhteen hitaan virtausliikkeen seurauksena lämpötiloissa 700 – 800 °C, vaikka oltaisiin alle tuhkan sulamislämpötilan. (Raiko et al. 1995; van der Drift & Olsen 1999)

Kemiallisista reaktioista tuhkapartikkelien ja savukaasujen välillä johtuva sintraantuminen on tyypillistä polttoaineille, joissa on paljon kalsiumia. Kun savukaasuissa on korkea CO_2 -pitoisuus, poltossa muodostuneesta CaO :sta muodostuu CaCO_3 -kiteitä, jotka sitovat tuhkapartikkeleja toisiinsa lämpötiloissa 600 – 800 °C. Kun lämpötila nousee yli 800 asteen CaCO_3 hajoaa lähtöaineiksi CaO ja CO_2 . Jos savukaasuissa on paljon rikkidioksidia (SO_3) sintraantuminen tapahtuukin kalsiumsulfaatin (CaSO_4) muodostuksella lämpötiloissa yli 500 °C. Tämä sintraantumismekanismi aiheuttaa tuhkakerrostumien kovettumista melko matalissa lämpötiloissa, kun hiilidioksidia on paljon läsnä. On havaittu, että

leijukerroksen agglomeroituminen ei ole seurausta näistä kaasu-kiintoainereaktioista johtuvasta sintraantumisesta, koska leijukerroksen agglomeroitumisen kannalta petilämpötila on yleensä liian korkea (yli 800 °C). (Bryers 1996; van der Drift & Olsen 1999; Llorente et al. 2006)

Pinnoitteesta johtuva agglomeroituminen voi tapahtua, kun lämpötila ja pinnoitteen paksuus ovat mekanismille otolliset. Tuhkan CaO-pitoisuuden ollessa pienimmillään ja SiO₂-sekä K₂O-pitoisuuden ollessa suurimmillaan, tuhkan sulaminen voi alkaa jo lämpötilassa 720°C. Kun petipartikkelien pinnoite sisältää paljon kaliumia ja vähän kalsiumia (esim. vehnän korsi ja puu), sulaa tuhkaa esiintyy jo lämpötiloissa alle 900°C. (Öhman et al. 2000) Pinnoitteiden väliin muodostuva kaula aloittaa agglomeroitumisen. Jos tästä seuraa paikallinen lämpötilan nousu leijupedissä, mekanismi vaihtuukin sulan tuhkan aiheuttamaksi agglomeroitumiseksi. (Visser 2004) Petipartikkelin päälle muodostuva pinnoite koostuu useista päällekkäisistä kerroksista, joista alimmainen koostuu lähinnä alkalisiliikaateista ja ulommainen kalsiumista ja magnesiumista (Liu et al. 2009). Tutkiessaan leijupedin agglomeroitumista biomassan poltossa (Öhman et al. 2000) selvittivät kemialliset osaprosessit, jotka johtavat homogeenisen tuhkakerroksen muodostumiseen petipartikkelien päälle ja leijupedin agglomeroitumiseen. Kuvassa 5. on havainnollistettu nämä pinnoitteesta johtuvan petipartikkelien agglomeroitumisen osaprosessit.



Kuva 5. Leijukerrospartikkelin päälle muodostuvan pinnoitteen aiheuttama agglomeroituminen, muokattu lähteestä (Öhman et al. 2000)

Kuten kuvasta 5. voi huomata, SiO₂:n pintaan alkaa ensin kertyä pieniä tuhkapartikkeleita. Samalla pintaan kondensoituu kaasumaisia alkaliyhdisteitä, kuten kaliumkloridi (KCl), kaliumhydroksidi (KOH) ja kaliumsulfaatti (K₂SO₄), jotka reagoivat SiO₂ kanssa.

Petipartikkelien pinnalle kertyy jatkuvasti tuhkaa ja samalla pinnoitteen alimmaisiet kerrokset vahvistuvat ja homogenisoituvat sintraantumisen seurauksena. Lopulta agglomeroitumista säätelee petipartikkelin päälle muodostuvan homogeenisen silikaattikerroksen sulamisominaisuudet. (Öhman et al. 2000)

3.1.2 Agglomeroitumista ennustavat indikaattorit

Polttoaineen aiheuttaman leijukerrosmateriaalin agglomeroitumisen ennakoimiseksi on kehitetty erilaisia polttoaineen ja tuhkan koostumukseen perustuvia indikaattoreita. Indikaattorit perustuvat pääasiassa hiilen tuhkan tutkimukseen, mutta niitä on käytetty myös biomassan ominaisuuksien ennakoimiseen (Niu et al. 2016). Agglomeroitumistaipumuk- sen ennakoimiseksi kirjallisuudesta löytyy esimerkiksi agglomeroitumiskerroin (Vamvuka & Zografos 2004; Pakamon & Nakorn 2016). Tutkimuksessaan (Visser 2004) on myös kehittänyt kolme indikaattoria, joilla voi ennakoida alkalisilikaattien aiheuttamaa agglomeroitumista. Samantapaisia tuhkan koostumukseen perustuvia indeksejä on kehi- tetty myös ennakoimaan kattilapintojen likaantumista ja kuonaantumista, joita käsitellään tarkemmin kappaleessa 3.2.4.

Agglomeroitumiskerroin (R_A) ennakoi tuhkan sintraantumista, josta leijukerroksessa seu- raan ennen pitkään leijukerrosmateriaalina usein käytetyn SiO_2 :n agglomeroituminen. Ker- roin voidaan laskea kaavalla (7)

$$R_A = \frac{Fe_2O_3}{Na_2O + K_2O}, \quad (7)$$

jossa aineiden kemialliset kaavat kuvaavat niiden massaprosentteja polttoaineen tuh- kassa. Petimateriaalin agglomeroitumista tapahtuu todennäköisesti, jos agglomeroitumis- kerroin on alle 0,15. (Vamvuka & Zografos 2004)

Tutkimuksessaan (Visser 2004) on esittänyt kolme petimateriaalille SiO_2 suunnattua yk- sinkertaista indikaattoria agglomeroitumisen ennakoimiseksi. Ensimmäinen tarkastelee alkalisilikaattien muodostumista, toinen petipartikkelien pinnalle muodostuvan suojaa- van kerroksen muodostumista ja kolmas sulan faasin esiintymistä. Alkalisilikaattien muo- dostumiseen vaikuttaa polttoaineen alkalipitoisuus, leijupedin lämpötila ja rikin sekä kloorin läsnäolo. Ensimmäinen indikaattori on kaavan (8) mukainen.

$$\frac{Na+K}{2S+Cl} \quad (8)$$

Kaavassa alkuaineiden kemialliset merkit kuvaavat niiden pitoisuuksia polttoaineessa. Kun oletetaan, että kaikki poltossa muodostuva kaasumainen rikki ja kloori reagoivat polttoaineen alkaliaineiden kanssa yli 800 °C lämpötilassa, agglomeroitumisriski on kor- kea, kun kaavan (8) indikaattori ylittää raja-arvon 1. Indikaattori ei kuitenkaan ota huo-

mioon, että merkittävä osa rikistä ja kloorista vapautuu rikkidioksidina (SO_2) ja vetyklooridina (HCl), joten se ei anna kovin tarkkaa kuvaa agglomeroitumistapahtumuksesta. (Visser 2004)

Toinen indikaattori ennakoi SiO_2 -partikkelien pinnalle muodostuvaa pinnoitetta, jonka alimmaiset kerrokset koostuvat yleensä alkalisilikaateista ja päällimmäiset aineista, kuten Ca, P ja Mg. Päällimmäinen kerros on kestävä ja sen sulamislämpötila on korkea, minkä takia sillä on pienempi taipumus aiheuttaa agglomeroitumista. Indikaattorin on kaavan (12) mukainen.

$$\frac{K+Na+Si}{Ca+P+Mg} \quad (9)$$

Indikaattorin saadessa arvoja yli 1, voidaan päätellä, että suojaavan kerroksen paksuus ei ole riittävä suojaamaan petipartikkeleita agglomeroitumiselta. Raja-arvo on kuitenkin vielä hyvin hypoteettinen, koska ei tiedetä kuinka paksu ulomman suojaavan kerroksen on oltava estääkseen agglomeroitumista ja sitä kuinka suojaavan kerroksen muodostavat aineet jakautuvat kerroksessa. (Visser 2004)

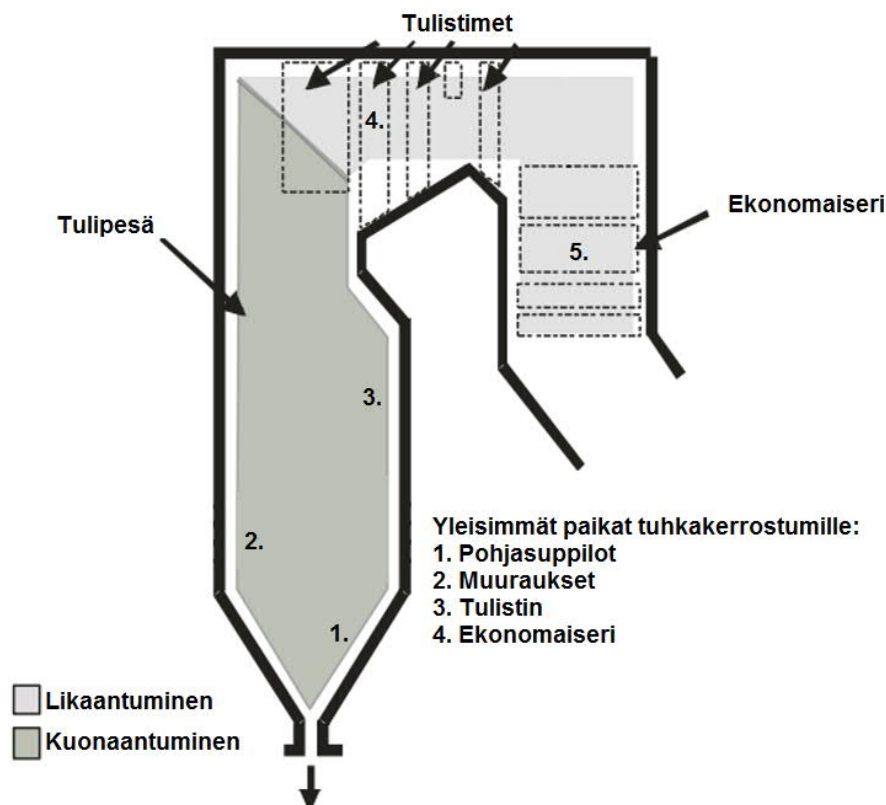
Kolmas indikaattori ennakoi alkalisilikaattien sulan faasin esiintymistä leijukerroksessa. Indikaattorin kaava (10) on hyvin yksinkertainen, mutta sille on asetettu lisäehdoiksi, että kaliumin määrä polttoaineessa on yli 3 g kilossa polttoainetta, piin määrä on yli 2 g kilossa polttoainetta ja niiden oksidit muodostavat puolet tuhkan massasta.

$$K/Si \quad (10)$$

Kaavassa (10) Si ei siis tarkoita petimateriaalin piitä, vaan polttoaineen mukana kulkeutuvaa osaa. Myös tämä indikaattorin toimivuus vaatii vielä jatkotutkimuksia. (Visser 2004)

3.2 Kattilapintojen likaantuminen ja kuonaantuminen

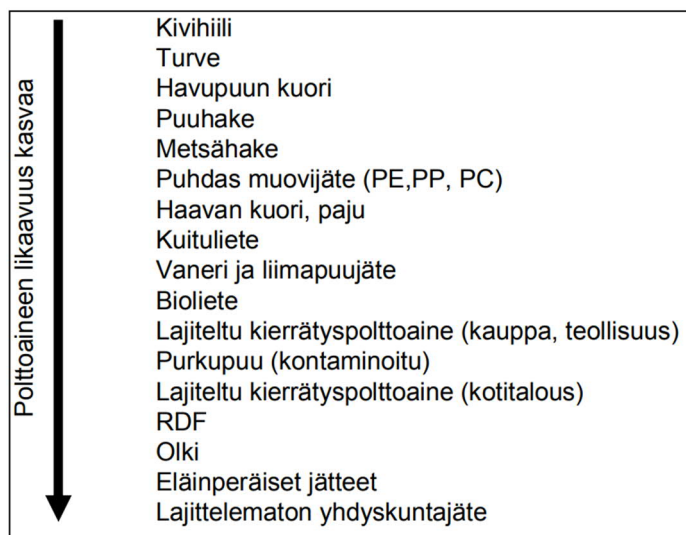
Kiinteiden polttoaineiden kerrosleijupoltossa osa tuhkasta kulkeutuu ulos tulipesästä ja voi muodostaa kerrostumia kattilan lämmönsiirtopinnoille. Kun tuhka muodostaa kerrostumia tulipesän säteilyalueen lämmönsiirto- ja muurauspinnoille, puhutaan kattilan kuonaantumisesta (slagging). Kun tuhka kulkeutuu savukaasujen mukana pidemmälle ja kertyy kattilan konvektio-osien lämmönsiirtopinnoille, puhutaan likaantumisesta (fouling). (Raiko et al. 1995; Basu 2006) Kuvassa 6. on havainnollistettu alueet, joissa tapahtuu kuonaantumista ja likaantumista. Tuhkan kertyminen kattilan lämmönsiirtopinnoille kuonaantumisen tai likaantumisen seurauksena on lähes väistämätöntä kiinteiden polttoaineiden poltossa. (Rizvi et al. 2015)



Kuva 6. Kerrosleijukattilan alueet, joissa tyypillisesti tapahtuu kuonaantumista ja likaantumista, muokattu lähteestä (Weber et al. 2013)

Kuonaantumista ja likaantumista aiheuttaa pääasiassa samat epäorgaaniset aineet, jotka vaikuttavat myös petihiekan agglomeroitumiseen. Myös mekanismit ovat hyvin samankaltaisia. Kuonaantuminen on ongelma erityisesti voimalaitoskattiloissa, joissa tulistintupkien pintalämpötila voi olla korkeampi, kuin alkali- ja maa-alkalimetalleja sisältävän tuhkan sulamislämpötila. (Raiko et al. 1995; Bryers 1996; Rizvi et al. 2015) Kerrostumien muodostumiseksi lämmönsiirtopinnoille on tuhkan jollain mekanismilla ensin kulkeuduttava lämpöpinnalle ja sitten jollain mekanismilla tartuttava siihen (Raiko et al. 1995). Tuhkapartikkelien kulkeutumismekanismeja on tunnistettu useita ja ne riippuvat hyvin paljon prosessiolosuhteista sekä siitä mikä kattilan osa on kyseessä. Kerrostumat lämmönsiirtopinnoilla laskevat kattilan hyötysuhdetta ja voivat aiheuttaa turhia alasajoja. Tuhkakerrostumat voivat aiheuttaa myös kloorin tai rikin läsnä ollessa kuuma korroosiota ja eroosiota, mikä laskee kattilaosien käyttöikää. (Sami et al. 2001)

Kattilan likaantumiseen vaikuttaa merkittävästi käytetty polttoaine ja sen tuhkan koostumus sekä tietysti tuhkan kokonaismäärä. Koostumuksensa takia biomassapohjaisten polttoaineiden on havaittu aiheuttavan likaantumista enemmän kuin fossiiliset polttoaineet. Kerrosleijukattilassa poltetaan usein seospolttona monia eri polttoaineita, minkä takia on vaikea ennakoida polttoaineseoksen tuhkien käyttäytymistä. Kuvassa 7. on asetettu järjestykseen eri polttoaineiden taipumus aiheuttaa likaantumista kerrosleijukattilassa. (Vesanto et al. 2007)



Kuva 7. Polttoaineiden tuhkien likaavuuspotentiaali kerrosleijupoltossa (Vesanto et al. 2007)

Kuvassa 7. alimmaisena olevia polttoaineita ei käytännössä voi kerrosleijukattilassa polttaa ollenkaan tai vain hyvin pieniä määriä muun polttoaineen seassa. Palamisominaisuuksiltaan puhdas purkupuu ja kierrätysjäte vastaavat puuhaketta, mutta ne voivat sisältää paljon kemiallisia ja mekaanisia epäpuhtauksia. Lajiteltu kierrätyspolttoaine taas voi sisältää vaihtelevasti erilaisia pakkaus- ja tuotantojätteitä, ja sen koostumuksessa voi olla likaantumisen kannalta korkea klooripitoisuus sekä paljon epäpuhtauksia. (Vesanto et al. 2007) Polttoaineen likaantumisen- ja kuonaantumistaipumusta voidaan arvioida erilaisilla tuhkaa muodostavien pääalkuaineiden oksidikoostumuksen perustuvilla indekseillä.

3.2.1 Lämpöpintojen kuonaantuminen

Kuonaantuminen on yleensä seurausta tuhkan täydellisestä tai osittaisesta sulamisesta, mutta sillä tarkoitetaan myös sintraantumisen seurauksena muodostuneita tuhkakerrostumuksia. Kuonaantuminen voi olla seurausta savukaasujen ja sen mukana kulkeutuvien sulaneiden tuhkapartikkelien iskeytymisestä lämpöpinnoille tulipesän säteilyalueella. Lämpöpinnalle iskeytyvät tuhkapartikkelit jähmettyvät, tarttuvat ja muodostavat ensimmäisen kerroksen, jonka päälle alkaa jatkuvasti muodostua uusia kerroksia. (Bryers 1996)

Tutkimuksessaan (Deng et al. 2018) tarkkailivat eri biomassojen tuhkan käyttäytymistä polttoprosessissa ja havaitsivat neljä vaihetta kuonan muodostumiselle. Ensin lämpöpinnalle muodostuu kaasumaisten kaliumyhdisteiden tiivistyessä ja tuhkapartikkelien tarttuessa tahmea kerros. Tämä ensimmäinen kerros koostuu kaliumin suoloista (esim. KCl ja K₂SO₄) ja sen päälle muodostuu nopeasti ulompi kuonakerros. Seuraavaksi pintaan tarttuu hitaasti lentotuhkapartikkeleja ja kerrostuman lämpötila alkaa nousta. Kun kerrostuman lämpötila on tarpeeksi korkea, seuraa sen paksuuden nopean kasvun vaihe ja samalla tapahtuu silikaatin muodostusreaktioita. Lopuksi kaliumin määrä kerrostumassa alkaa laskea, partikkelien tarttuminen vähentyy ja kerrostuman kasvu loppuu kokonaan.

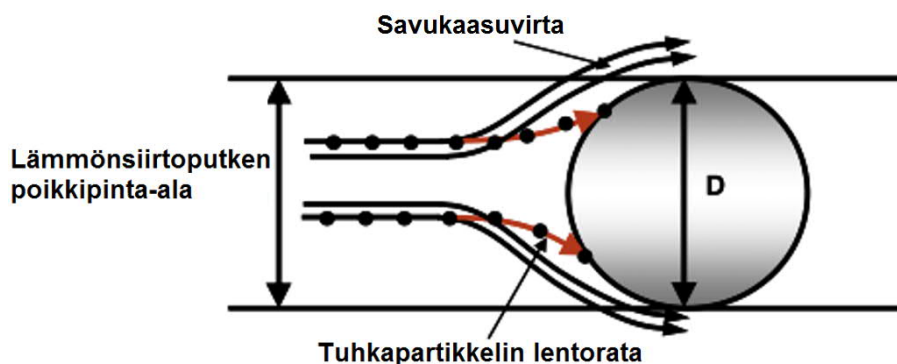
3.2.2 Lämpöpintojen likaantuminen

Likaantumisesta puhutaan, kun lentotuhka jäähtyy kattilan konvektio-osassa alle sen sulamislämpötilan ja sen mukana kulkeutuvat kaasumaiset aineet kondensoituvat tai tuhkan alkalimetallit reagoivat rikin kanssa ja muodostavat sulfaatteja lämmönsiirtopinnoille. Muodostuneet kerrostumat voivat olla heikosti sintraantuneita tai täysin yhteen sulautuneita. Likaantumista aiheuttavia aineita ovat natrium, kalium, kloori, rikki ja fosfori. (Bryers 1996)

Natriumin ja kaliumin kaltaisten aineiden muodostavat alkalisilikaatit laskevat tuhkan sulamislämpötilaa, minkä takia konvektio-osan lämpöpintojen lämpötila on hyvä pitää tuhkan muodonmuutoslämpötilaa matalampana. Tutkimuksissa on havaittu, että kerrostumat koostuvat usein kalsiumista ja natriumista, jotka tiivistyvät kaasufaasissa lämpöpinnoille. Likaantumista voi tapahtua myös savukaasujen rikkiatrioksidin ja polttoaineen mukana kulkeutuvan kalsiumin reagoidessa keskenään. Polttoaineen kalsium muodostaa palamisprosessissa CaO :ta, joka kertyy lämpöpinnoille ja reagoi savukaasujen SO_3 :n kanssa muodostaen CaSO_4 . Kalsiumsulfaatin aiheuttama likaantuminen vaatii toisaalta todella pitkän viipymääjan, joten se ei ole kovin merkityksellinen muodostumismekanismi. (Bryers 1996; Miles et al. 1996)

3.2.3 Kertymien muodostuminen

Tuhkapartikkelien kulkeutumiselle kattilan lämmönsiirtopinnoille tunnetaan viisi mekanismia: hitausvoimista tai turbulenssista aiheutuva impaktio eli iskeytyminen, termoforeesi, kondensaatio ja kemialliset reaktiot (Baxter 2000). Hitausvoimien aiheuttama iskeytyminen on erityisesti isommille tuhkapartikkeleille merkittävin mekanismi, jolla ne kulkeutuvat lämpöpinnoille. Pienemmät partikkelit päätyvät lämpöpinnoille pääasiassa erilaisten diffuusiomekanismien tai termoforeesin takia. Savukaasuvirtauksen kohdatessa esimerkiksi höyrystinputken, tarpeeksi suuren massan omaavat tuhkapartikkelit voivat poiketa muusta kaasuvirtauksesta massan hitauden takia ja iskeytyä putken pintaan. (Mueller et al. 2005) Kuvassa 8. on esitetty periaatekuva iskeytymismekanismista.



Kuva 8. Hitausvoimien aiheuttaman iskeytymisen periaatekuva, muokattu lähteestä (Weber et al. 2013)

Putken pintaan iskeytyvät tuhkapartikkelit voivat tarttua kiinni ja kerääntyä savukaasuvirtauksen tulopuolelle. Iskeytymiseen vaikuttaa lähinnä tuhkapartikkelin ominaisuudet, kaasuvirtauksen ominaisuudet ja kohdepinnan geometria. Iskeytymistä tapahtuu lähinnä putkien pinnoille, jotka ovat kohtisuoraan savukaasuvirtausta vasten. Pienemmät partikkelit voivat iskeytyä lämpöpinnoille pyörrevirtausten takia. (Baxter 2000)

Termoforeesista aiheutuva tuhkapartikkelien kulkeutuminen on seurausta voimakkaista lämpötilagradienteista kuumissa savukaasuissa lähellä kattilan seiniä tai lämmönsiirtopintoja. Termoforeesi on yleinen kulkeutumismekanismi hyvin pienille tuhkapartikkeleille. Mekanismi perustuu siihen, että tuhkapartikkelit kulkeutuvat kuumista savukaasuista kylmälle pinnalle lämpötilagradientin vastaisesti. (Weber et al. 2013) Kuumien savukaasujen molekyyleillä on korkeampi kineettinen energia, kuin lämmönsiirtopintojen lähellä olevilla kylmillä savukaasuilla. Tästä seuraa tuhkapartikkeleita kylmempää aluetta kohti työntävä nettovoima. Termoforeesi on voimakkainta, kun lämmönsiirtoputket ovat vielä puhtaita ja lämpötilagradientti on suuri. Kertymän kasvaessa lämpötila nousee putken pinnalla, jolloin termoforeettisten voimien vaikutus vähenee. (Baxter 2000)

Savukaasujen mukana kulkeutuvat tuhkaa muodostavat epäorgaaniset höyryt saattavat kondensoitua savukaasuja kylmemmille pinnoille. Biomassan poltossa on havaittu, että likaantuminen alkaa kylmille pinnoille muodostuneesta alkalihöyrykerroksesta. Lento-tuhkapartikkelit tarrautuvat tähän pintaan ja muodostavat ensimmäisen kerroksen. (Weber et al. 2013) Höyryt saattavat kohdata kylmän pinnan ja kondensoitua tai muodostaa höyrykerroksen pinnan päälle, jolloin tuhkapartikkelit kulkeutuvat pinnalle termoforeesin takia (Baxter 2000).

Kemialliset reaktiot eivät niinkään aiheuta tuhkapartikkelien kulkeutumista lämpöpinnoille, vaan enemmänkin edistävät niiden kertymistä. Näitä reaktioita ovat esimerkiksi sulfidoituminen, alkaliabsorptio ja hapettuminen. Alkalimetallit voivat reagoida piidioksidin kanssa muodostaen matalan sulamislämpötilan alkalisilikaatteja, jotka sintraantuvat ja kertyvät lämpöpinnoille. Alkalimetallit voivat reagoida myös rikin ja kloorin kanssa muodostaen alkalisulfaatteja tai -klorideja, jotka myös kertyvät lämpöpinnoille. (Notalapati et al. 2007)

3.2.4 Likaantumista ja kuonaantumista ennustavat indikaattorit

Likaantumis- ja kuonaantumispotentiaalia voidaan arvioida esimerkiksi tuhkan muodonmuutos lämpötiloista, polttoaineen alkalimetallipitoisuudesta ja sen taipumuksesta muodostaa sulfaatteja. Kaikki edellä mainitut indikaattorit ovat kuitenkin hyvin paljon olosuhderiippuvaisia. (Miles et al. 1996) Polttoaineen aiheuttaman likaantumisen ja kuonaantumisen ennustamiseksi on kehitetty useita tuhkan kemiallisesta koostumuksesta riippuvaisia indeksejä. Nämä tuhkan oksidikoostumusta käsittelevät indikaattorit perustuvat pääasiassa hiilelle tehtyihin tutkimuksiin. Niiden on kuitenkin joissain tapauksissa havaittu olevan melko tarkkoja myös biomassalle (Rizvi et al. 2015). Taulukossa 5. on

esitettyä keinosuolikuoren ja joidenkin muiden biomassojen tuhkan oksidikoostumus. Polttoaineen aiheuttamaa likaantumista tai kuonaantumista ei voida ennakoita pelkästään sen koostumuksesta. Indikaattoreiden avulla voidaan kuitenkin suuntaa antavasti arvioida kannattaako jonkin polttoaineen kattavampaa tutkimukseen uhrata resursseja. Likaantuminen ja kuonaantuminen ovat kuitenkin riippuvaisia alkalimetallien lisäksi muistakin epäorgaanisista aineista, prosessiolosuhteista ja käytetystä kattilatyypistä. (Miles et al. 1996)

Taulukko 5. Keinosuolikuoren ja muiden biopolttoaineiden tuhkan koostumus pääalkuaineiden oksideina (Miles et al. 1996; Moilanen 2006; Vassilev et al. 2010; Pakamon & Nakorn 2016)

	Pääalkuaineiden oksidit (m-% k.a.)									
	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	TiO ₂
Keinosuolikuori	6,2	2,6	0,53	5,9	0,69	-	17	25	1,1	0,029
Rankahake, mänty	39,0	6,0	-	6,5	3,0	0,3	39,0	1,3	14,0	0,2
Kuusen kuori	39,2	7,6	4,1	5,1	0,1	1,0	1,5	0,4	1,1	0,0
Sahanpuru, mänty	41,8	12,3	5,2	11,8	1,8	1,9	8,3	0,3	2,0	0,12
Metsätähdehake	15,4	8,3	3,2	4	3,7	1,6	38,5	0,4	4,7	0,5
Vehnän korsi	8,1	30	1,5	6,2	0,21	2,8	48	0,54	0,33	-
Ruokohelpi	3,5	3,1	4,1	1,5	1,1	1,1	89,8	0,15	1,4	0,1
Purkupuuhake	21,36	6,98	5,09	4,77	7,31	4,12	36,27	2,83	9,67	1,60

Indikaattorit perustuvat pääasiassa siihen havaintoon, että happamat aineet nostavat tuhkan sulamislämpötilaa ja emäksiset aineet laskevat sitä. Alkali-indeksi (AI) on yksi yleisimmin käytetyistä likaantumista ja kuonaantumista ennakoivista indekseistä, joka vertaa tuhkan alkalimetallien määrää polttoaineen lämpöarvoon. Kertoimessa verrataan polttoaineen tuhkan alkalimetallien määrää sen lämpöarvoon kaavan (11) mukaan.

$$AI = \frac{x_{tuhka} \cdot (x_{K_2O} + x_{Na_2O})}{q_s} \quad (11)$$

Kaavassa x_{tuhka} on tuhkan dimensioton massaosuus polttoaineessa, x_{K_2O} on K₂O:n ja x_{Na_2O} on Na₂O:n dimensioton massaosuus polttoaineen tuhkassa. Alkalikertoimella 0,17 – 0,34 kg/GJ likaantuminen on todennäköistä ja yli 0,34 kg/GJ kertoimella likaantuminen on väistämätöntä. (Miles et al. 1996; Jenkins et al. 1998; Vamvuka & Zografos 2004)

Toinen yleisesti käytetty indikaattori on emäs-happosuhde (B/A_{+p}), joka vertailee tuhkan emäksisiä oksideja happamiin oksideihin kaavan (12) mukaan.

$$B/A_{+p} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (12)$$

Kaavassa (12) aineiden kemiallisilla kaavoilla tarkoitetaan niiden massaosuuden prosenttilukemaa polttoaineen tuhkassa. Emäs-happosuhteessa alaindeksi $+P$ tarkoittaa, että siinä on tavallisesta emäs-happosuhteesta poiketen huomioitu myös fosfori. Tuhkan sulamislämpötila ja sitä myöten kuonaantumiseriski seuraa emäs-happosuhdetta parabolisesti niin, että sulamislämpötilan minimi on kivihiilelle noin emäs-happosuhteessa 0,75 ja biomassalle hieman alle sen. (Jenkins et al. 1998; Pronobis 2005)

Kuonaantumispotentiaalin ennakoimiseksi emäs-happosuhteesta on johdettu kuonaantumiskerroin (R_S), joka huomio myös polttoaineen sisältämän rikin vaikutuksen. Kuonaantumiskerroin voidaan laskea kaavalla (13)

$$R_S = B/A_{+P} \cdot S^d, \quad (13)$$

jossa S^d on kuivan polttoaineen rikkipitoisuus prosentteina. Jos kuonaantumiskerroin on alle 0,6 polttoaineella on heikko kuonaantumistaipumus, 0,6 – 2,0 se on keskisuuri, 2,0 – 2,6 korkea ja yli 2,6 kertoimella se on erittäin suuri. (Pronobis 2005)

Tuhkan muodostavan kuonan viskositeettiä voidaan arvioida kuonan viskositeetti-indeksillä (S_R), joka voidaan määrittää kaavalla (14). Mitä korkeampi viskositeetti tuhkalla on, sitä vähäisempää on kuonan muodostuminen.

$$S_R = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + MgO} \times 100 \quad (14)$$

Kaavassa aineiden kemialliset kaavat kuvaavat taas niiden massaosuuden prosenttilukemaa tuhkassa. Viskositeetti-indeksin ollessa yli 72 on kuonaantumistaipumus vähäinen, indeksillä 72 – 65 keskitasoa ja alle 65 indeksillä voimakas. (Pronobis 2005; Rizvi et al. 2015)

Kattilan konvektio-osien likaantumisen ennakoimiseksi on kehitetty erikseen likaantumiskerroin (F_U). Likaantumiskerroin voidaan esittää kahdella tavalla kaavan (15) mukaan.

$$F_U = R_S \cdot \frac{Na_2O + K_2O}{S^d} = B/A_{+P} \cdot (Na_2O + K_2O) \quad (15)$$

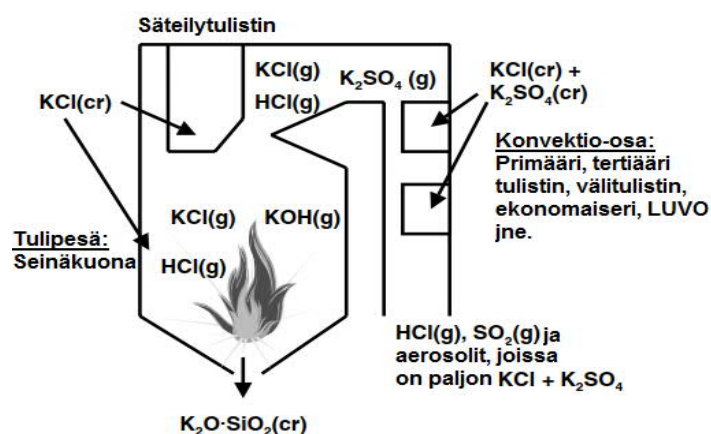
Likaantumiskertoimen ollessa alle 0,6 on likaantumistaipumus vähäinen, välillä 0,6 – 40 se on korkea ja yli 40 kertoimella tuhkakerrostumien sintraantuminen ja siten likaantuminen on erittäin voimakasta. (Pronobis 2005; Rizvi et al. 2015)

Yksinkertaisimmillaan tuhkan aiheuttamaa kuonaantumista voidaan ennakoida esimerkiksi polttoaineen klooripitoisuudella (Cl^r) tai aineiden Fe_2O_3 ja CaO suhteella. Kun klooripitoisuuden ollessa yli 0,2 tai suhteen Fe_2O_3/CaO oleessa välillä 0,3 – 3, niin kuonaantumiseriski on korkea. (Pronobis 2005)

Yllä esitettyjen indikaattoreiden lisäksi kirjallisuudesta löytyy vielä suuri joukko muita hiilelle kehitettyjä indikaattoreita. Puhtaan biomassan poltolle löytyy vielä hyvin vähän likaantumis- ja kuonaantumistaipumusta ennustavia indikaattoreita. Hiilen ja biomassan tuhkan käyttäytymisen eroja on jo jonkin verran kartoitettu, mutta asiaa täytyy tutkia vielä lisää. (Pronobis 2005) Vaikka työssä käsitelty suolikuori on biomassapohjainen polttoaine, sen tuhkan käyttäytymistä kattilaprosessissa tutkitaan näiden hiilelle kehitettyjen indikaattoreiden avulla.

3.3 Kattilan lämpöpintojen korroosio

Biomassaa polttavissa voimalaitoskattiloissa, joissa tulistinputkissa kulkevan korkeapaisen höyryn lämpötila voi nousta yli 450 °C saattaa esiintyä klooriperäistä kuumakorroosiota (Michelsen et al. 1998). Korroosioriskin takia biomassan poltossa joudutaan höyryn lämpötila pitämään matalampana, kuin kivihiilen poltossa (Hupa et al. 2017). Lämpölaitoksilla ei ole höyryn tulistusta, joten lämmönsiirtopintojen lämpötila ei nouse riittävän korkeaksi. Kuumakorroosio on yleensä seurausta tulistienputkien pinnalle kertyvästä biomassan tuhkasta tai kondensoituvista kaasumaisista aineista, joiden sisältämä kloori reagoi putken pinnan metallien kanssa. Kloorin lisäksi korroosiota aiheuttaa alkali- ja maa-alkalimetallit, koska ne laskevat tuhkan sulamislämpötilaa ja toimivat kloorin kantajaineina tuhkakorroosioon. Ongelmallisia polttoaineita voivat olla esimerkiksi agrobio-massa korkean Na-, K- ja Cl-pitoisuuden takia sekä kierrätyspolttoaineet korkean Cl-pitoisuuden takia. (Michelsen et al. 1998; Nielsen et al. 2000; Aho et al. 2013) Klooriperäistä kuumakorroosiota edistää myös rikin oksidit, koska ne voivat reagoi alkalikloridien kanssa vapauttaen HCl- tai Cl₂-kaasua. Kloori, alkalimetallit ja rikki voivat aiheuttaa kuumakorroosiota monilla kuvassa 9. esitetyillä mekanismeilla. (Nielsen et al. 2000) Klooriperäinen kuumakorroosio on merkittävin korroosiomekanismi, mutta sen lisäksi ongelmia voi tietyissä tilanteissa aiheuttaa myös matalan lämpötilan korroosio. Matalan lämpötilan korroosiota voi tapahtua silloin, kun savukaasuissa on rikkihappoa (H₂SO₄) lämpötila laskee riittävän alas kattilan konvektio-osissa. (Hupa et al. 2017)

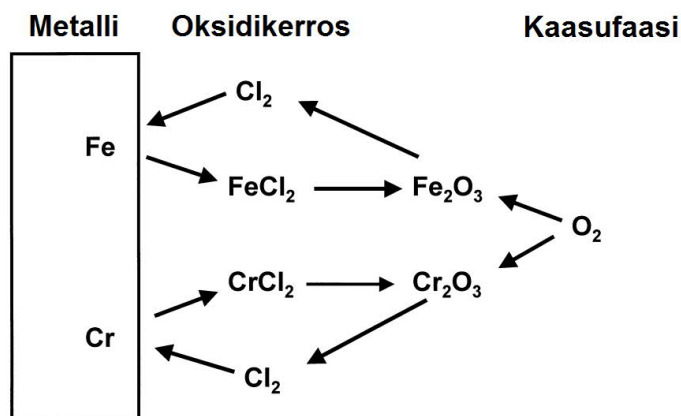


Kuva 9. Kalium-, rikki- ja klooriyhdisteiden korroosiomekanismit biomassan kerrosleijupoltossa, muokattu lähteestä (Nielsen et al. 2000)

Klooriperäinen kuumakorrosio voi tapahtua suoraan kaasufaasissa tai kloorin vapautuessa tuhkakorroosumien kemiallisissa reaktioissa. (Nielsen et al. 2000) Kuvassa 9. esitettyjen reaktioiden tapahtumiseen vaikuttaa paljon prosessiolosuhteet ja polttoaineen koostumus. Jos alkalikloridit ehtivät kondensoitua tulistinputkien pinnalle eikä mitkään reaktiot hajota niitä sitä ennen, putkien likaantuminen lisääntyy ja kloorin aiheuttaman korroosion riski kasvaa. Kloorin määrälle polttoaineessa ei ole turvallista ylärajaa, jos prosessissa ei ole mukana suoja-aineita. (Aho 2012)

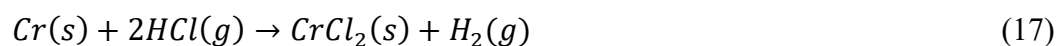
3.3.1 Kaasufaasin kuumakorrosio

Kaasufaasissa tulistinputkien kuumakorrosiota voivat kiihdyttää monet kaasumaiset kloridiyhdisteet, joista tyypillisimmät ovat HCl ja Cl₂. Näistä kahdesta HCl esiintyy polton savukaasuissa, ja Cl₂ esiintyy lähinnä paikallisesti korkeissa lämpötiloissa. Kaasumainen Cl₂ voi muodostua myös pelkistävässä olosuhteissa HCl:n termisessä hajoamisessa. Kaasufaasin kuumakorrosiota voi tapahtua hapettavissa olosuhteissa aktiivisella hapettumisella tai hapen puuttuessa pelkistävässä olosuhteissa. (Nielsen et al. 2000) Kloori pystyy läpäisemään korkeissa lämpötiloissa ja hapettavissa olosuhteissa metallien pintaan muodostuvan oksidikerroksen. Kaasumainen Cl₂ voi diffusoitua oksidikerroksen läpi huokosia ja halkeamia pitkin metallin ja oksidikerroksen rajapintaa, jossa se reagoi metalliyhdisteiden kanssa muodostaen haihtuvia metalliklorideja. Mekanismi on havainnollistettu kuvassa 10. (Michelsen et al. 1998; Nielsen et al. 2000)

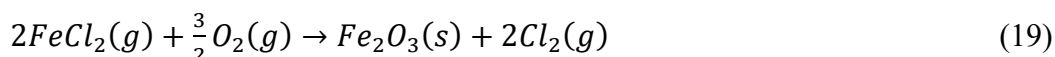
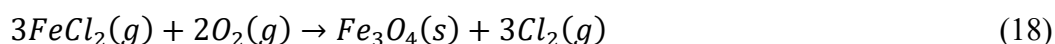


Kuva 10. Kaasumaisen kloorin aiheuttaman korroosion reaktiovaiheet, muokattu lähteestä (Nielsen et al. 2000)

Metallin ja oksidikerroksen rajapinnassa hapen osapaine on pieni, jolloin kloori voi muodostaa termisesti stabiileja metalliklorideja esimerkiksi raudan kanssa kaavan (16) mukaan tai kromin kanssa kaavan (17) mukaan. (Nielsen et al. 2000)



Rajapinnassa muodostuvien metallikloridien rauta(II)kloridin (FeCl_2) ja kromi(II)kloridin (CrCl_2) höyrynpaineet ovat korkeat, joten niitä haihtuu jatkuvasti oksidikerroksen läpi. Yli 500 °C lämpötilassa metalliklorideilla on riittävän korkea osapaine haihtumiseen. Oksidikerroksen pinnassa hapen osapaine on taas korkeampi, jolloin kaasumaisista metalliklorideista muodostuu irtonainen heikosti suojaava oksidikerros ja kloori vapautuu takaisin kaasufaasiin esimerkiksi reaktioiden (18) ja (19) mukaan. (Grabke et al. 1995; Nielsen et al. 2000)

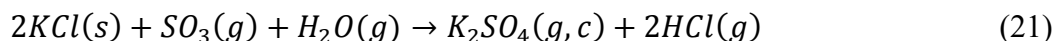
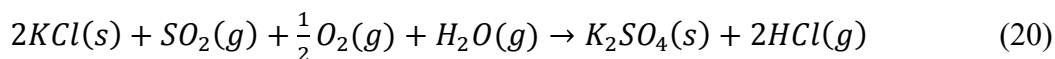


Metallioksidin muodostuessa vapautuva kloori voi diffusoitua uudestaan metallinpinnalle, eli tilanteessa muodostuu kierto, jossa metalleja kulkeutuu jatkuvasti pois päin metallipinnasta (Grabke et al. 1995). Tarpeeksi korkea kloorin osapaine voidaan yleensä saavuttaa vain, jos kloori muodostuu metallin pinnan lähellä esimerkiksi tuhkerrostumien kemiallisissa reaktioissa. (Michelsen et al. 1998) Tutkimuksissa on havaittu, että savukaasujen HCl pitoisuudella 0,2 v-% tulistinputkia suojaavat oksidikerrokset ovat irrallisia sekä huokosia ja yli 2 v-% kloorikaasut pääsevät suoraa kosketuksiin metallipinnan kanssa (Nielsen et al. 2000).

Pelkistävissä olosuhteissa metallin pinnalla ei ole ollenkaan suojaavaa oksidikerrosta, joten kloori voi reagoida suoraa metallin kanssa, muodostaen metalliklorideja (Nielsen et al. 2000). Korroosionopeus on pelkistävissä olosuhteissa riippuvainen lämpötilasta, koska korroosiota hallitsee metallikloridien haihtuminen. Metallin pinnalle muodostuu ensin suojaava FeCl_2 -kerros, joka kasvaa lämpötilan noustessa. Kun lämpötila edelleen nousee ja saavutetaan suojaavan kerroksen kriittinen paksuus, metalliklorideja alkaa haihtua enemmän, kuin niitä ehtii muodostua. (Chang & Wei 1991)

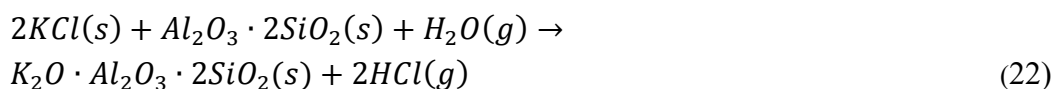
3.3.2 Kiinteän faasin kuumakorroosio

Tuhkan sulamislämpötila laskiessa alle tulistinputken pinnan lämpötilan, voi muodostuva sula tuhka aiheuttaa vakavan korroosioriskin. Biomassan tuhkassa merkittävin alkalikloridi on KCl, jonka aiheuttamaa kuumakorroosiota on myös tutkittu paljon. KCl voi aiheuttaa korroosiota jo lämpötilassa 450 °C. (Hupa et al. 2017) Alkalikloridien sisältämä kloori vapautuu kaasufaasiin esimerkiksi rikin oksidien aiheuttamalla sulfidoitumisreaktiolla, minkä jälkeen kaasumaisen kloorin korroosiomekanismi on sama kuin kohdassa 3.3.1. Kloori voi vapautua myös alkalikloridien reagoiessa oksidikerroksen kanssa. Kun kloori vapautuu tuhkerrostuman ja metallin rajapinnassa, sen osapaine on riittävän korkea korroosion tapahtumiselle. (Grabke et al. 1995; Antunes & de Oliveira, Mara Cristina Lopes 2013). Biomassan tuhkan sisältämä KCl voi reagoida poltossa esiintyvän SO_2 :n kanssa kaavan (20) mukaan tai SO_3 :n kanssa kaavan (21) mukaan muodostaen pääasiassa kaasumaista HCl:a. (Antunes & de Oliveira, Mara Cristina Lopes 2013)

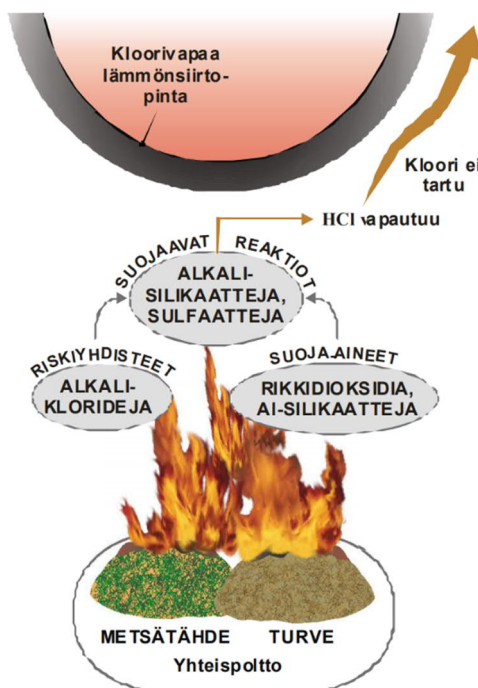


Sulfidoitumisreaktiot tapahtuvat pääasiassa tuhkakerrostuman pinnalla, minkä takia suuri osa kaasumaisesta kloorista kulkeutuu savukaasujen mukana eikä tiivisty metallin pinnalle. (Grabke et al. 1995) Sulfidoitumisreaktioista seuraava korroosio tapahtuu vasta lämpötiloissa yli 530 °C. Rikkiatrioksidin aiheuttama sulfidoitumisreaktio on merkittävästi nopeampi kuin rikkidioksidin. (Michelsen et al. 1998)

Rikin oksideista voi toisaalta olla enemmän hyötyä, kuin haittaa ehkäistäessä klooripe-
räistä korroosiota. Rikin oksidit voivat yhdessä alumiinisilikaattien kanssa tuhota alkaliklorideja jo kaasufaasissa, ennen kuin ne ehtivät tiivistyä tulistinputkien pinnalle (Aho et al. 2013). Alumiinisilikaatin KCl:n hajotusreaktio on esitetty kaavassa (22).



Alumiinisilikaatteina voidaan käyttää vain alkaleja sisältämättömiä silikaatteja. Kuvassa 11. on havainnollistettu SO_2 :n ja alumiinisilikaatin suojaava vaikutus metsätähdehakkeen ja turpeen poltossa. Rikin oksidit ja alumiinisilikaatit muodostavat alkalikloridien kanssa reagoidessaan alkalisulfaatteja ja –silikaatteja vapauttaen HCl:a. Tällöin prosessissa ei ole alkaliklorideja laskemassa tuhkan sulamislämpötilaa ja kuljettamassa klooria tulistinputkien pinnalle. (Aho 2012)



Kuva 11. Rikkidioksidin ja alumiinisilikaatin korroosiolta suojaava vaikutus metsätähdehakkeen ja turpeen yhteispoltossa (Aho 2012)

Sen lisäksi, että sulan faasin esiintyminen lisää tuhkan kerrostumista lämpöpinnoille se lisää merkittävästi korroosionopeutta. Syynä tähän voi olla se, että kemialliset reaktiot saattavat olla nestefaasissa nopeampia kuin kiinteässä faasissa ja nestefaasi toimii elektrolyyttinä, joka varausten kuljettajana edistää sähkökemiallista korroosiota. (Nielsen et al. 2000) Kun sulan tuhkan osuus on yli 15 m-% tuhkasta, se alkaa tarttua tulistinputkien pinnalle (Aho 2012).

3.3.3 Matalan lämpötilan korroosio

Korroosiota voi tapahtua myös matalissa lämpötiloissa, jos savukaasuissa esiintyy rikkihappoa ja lämpötila laskee alle sen kastepisteen. Kastepisteessä rikkihappo alkaa tiivistyä lämmönsiirtoputkien pinnalle. Putkien pinnalle tarttuneet tuhkakerrostumat laskevat myös putken lämpötilaa, mikä edistää rikkihapon tiivistymistä kerrostumien pinnalle. (Mobin et al. 2008) Alle 500 °C lämpötilassa savukaasujen SO_3 reagoi vesihöyryn kanssa muodostaen rikkihappoa, kunnes lämpötila on 200 °C ja kaikki SO_3 on reagoinut rikkihapoksi (Vainio 2014). Nykyään savukaasujen tuntuva lämpö pyritään keräämään tehokkaasti talteen erilaisilla syöttöveden ja ilman esilämmittimillä, jolloin savukaasujen lämpötila voi pudota melko alas. Sa Biomassa poltossa rikkihapon aiheuttamalla korroosiolla ei ole niin suurta merkitystä, koska biomassan rikkipitoisuus on yleensä melko pieni. Biomassaa poltossa rikkihapon pitoisuus savukaasuissa on yleensä alle 1 ppm. (Hupa et al. 2017)

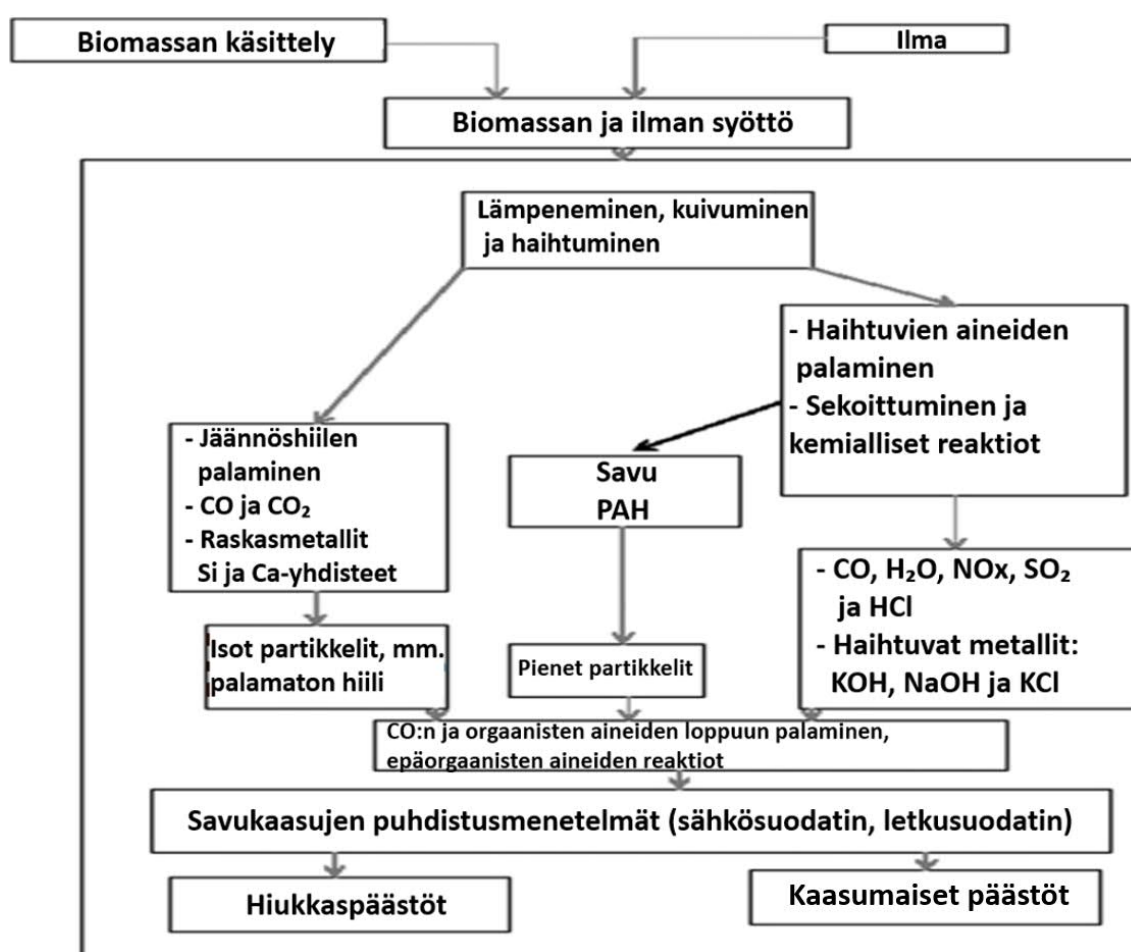
3.3.4 Korroosion ennakointi

Polttoaineen aiheuttamaa korroosiota voidaan ennakoida pelkästään sen klooripitoisuuden perusteella. Tutkimuksissa on havaittu, että poltettaessa kuorta, jonka klooripitoisuus oli alle 0,02 m-% kuiva-aineessa, niin tuhkakertymien koostumuksesta 7 m-% oli klooria, mikä aiheuttaa jo korroosiota. Kun kuoren kanssa poltettiin 7 % polttoaineseoksen kokonaisenergiasta kierrätyspolttoainetta (Cl-pitoisuus 0,64 m-%), niin tuhkakertymissä klooripitoisuus oli 15 – 25 m-%, joka on jo merkittävä korroosioriski. (Aho et al. 2013)

Tutkimuksessaan (Aho 2012) on pyrkinyt löytämään korroosioindekseille S/Cl ja $(2S+Al)/Cl$ turvallisen raja-arvon puubiomassan ja turpeen poltossa. Indikaattorit vertaavat suojaavien aineiden S ja Cl pitoisuutta riskiaineen Cl pitoisuuteen. Turvallisena rajana pidetään näiden aineiden sellaista suhdetta, että tulistinputkien likaantuminen ei lisää puun seososuuden kasvaessa. Kuten kaavoista (20) ja (21) voi huomata, yksi mooli rikkiä pystyy hajottamaan kaksi moolia KCl :a, joten teoriassa turvallinen raja-arvo indikaattorille S/Cl on 0,5. Poltossa osa rikistä kuitenkin päätyy tuhkaan ja vain pieni osa SO_2 :sta hapettuu SO_3 :ksi, minkä takia turvallisiksi raja-arvoksi arvioidaan todellisuudessa 3. Indikaattorille $(2S+Al)/Cl$ teoreettinen raja-arvo on 1 ja todellinen 14. (Aho 2012)

4. BIOMASSAN POLTON SAVUKAASUPÄÄSTÖT

Biomassan poltossa muodostuvat haitalliset päästöt voidaan luokitella kolmeen ryhmään: palamattomat päästöt, palamistuotteena muodostuvat päästöt ja polttoaineen epäpuhtauksista muodostuvat päästöt. Palamattomien päästöjen muodostumiseen vaikuttaa pääasiassa käytetty polttotekniikka, palamisolosuhteet ja polttoaineen kosteus. Biomassan palamistuotteena ja epäpuhtauksista muodostuvat päästöt riippuvat pääasiassa polttoaineen ominaisuuksista. (Jenkins et al. 1998; Nussbaumer 2008; Khan et al. 2009) Kuvassa 12. on esitetty yksinkertaistettu malli haitallisten päästöjen muodostumisesta biomassan poltossa.



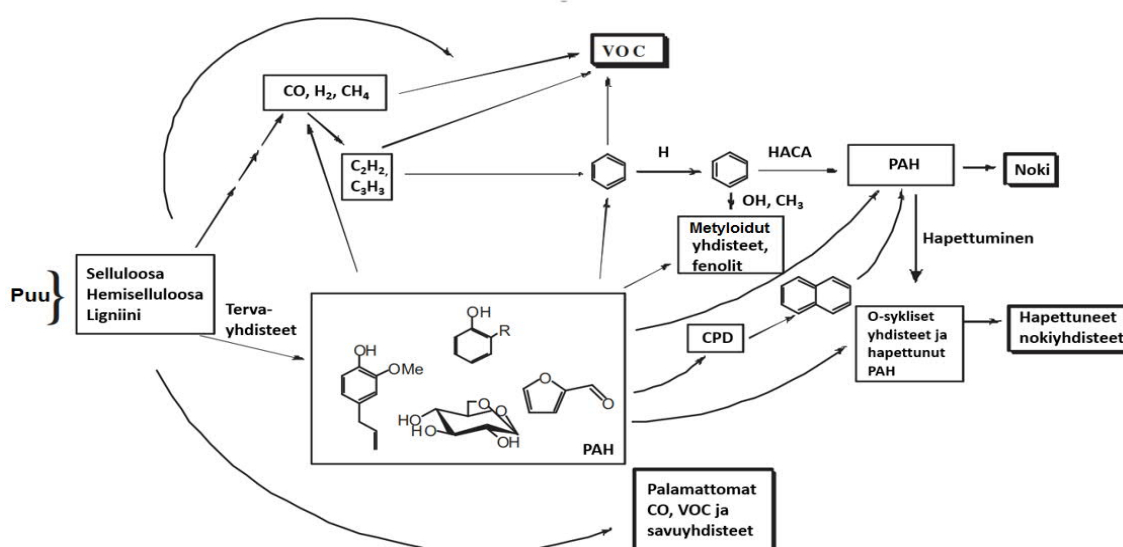
Kuva 12. Haitallisten päästöjen muodostuminen biomassan poltossa, muokattu lähteestä (Williams et al. 2012)

Biomassan poltossa tyypillisesti muodostuvia palamattomia päästöjä ovat pienhiukkaset, hiilimonoksidi ja hiilivedyt (HC), sisältäen haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) sekä polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH) (Jenkins et al. 1998; Nussbaumer 2008; Khan et al. 2009). Pienhiukkasiin voidaan lukea noki, tuhka, jäännöshiili ja kondensoituneet

tervat sekä öljyt (Jenkins et al. 1998). Palamisen tuotteena muodostuvia haitallisia päästöjä taas ovat tyypillisesti NO_x ja SO_x , joiden muodostuminen riippuu biomassan poltossa pääasiassa polttoaineen sisältämästä tyypestä ja rikistä. Erityisesti ruohokasveilla voi olla korkea typpi- ja rikki-pitoisuus. (Nussbaumer 2003) Lisäksi polttoaineen sisältämien epäpuhtauksien takia voi vapautua happamia kaasuja (esim. HCl), hiukkasia (esim. KCl), raskasmetalleja sekä dioksiineja ja furaaneja (PCDD/F) (Nussbaumer 2003; Nussbaumer 2008). Jätepolttolaitokset ja käsitellyt kierrätyspuut saattavat sisältää paljon raskasmetalleja ja muita epäpuhtauksia sekä palamattomia aineita, jotka aiheuttavat paljon haitallisia päästöjä. Palamattomien aineiden takia niiden tuhkapitoisuus voi olla myös korkea. (Jenkins et al. 1998; Vesanto 2006)

4.1 Epätäydellisestä palamisesta aiheutuvat päästöt

Palamattomia haitallisia päästöjä muodostuu epätäydellisessä palamisessa, joka on seurausta matalasta palamislämpötilasta, alistokiömetrisestä ilmamäärästä, polttoaineen ja ilman heikosta sekoittumisesta tai liian lyhyestä savukaasujen viipymäajasta hapettavissa olosuhteissa riittävän korkeassa lämpötilassa. (Jenkins et al. 1998; Werther et al. 2000; Khan et al. 2009) Suurissa polttolaitoksissa valvotaan yleensä tarkasti prosessiparametreja ja palamattomia päästöjä syntyy vähän. Pienissä laitoksissa voi instrumentointi, polttoaineen ja ilman sekoittuminen sekä valvonta olla heikkoa, jolloin palamattomia päästöjä muodostuu enemmän. (Williams et al. 2012) Kuvassa 13. on esitettyä palamattomien yhdisteiden muodostumisreittejä puun poltossa.



Kuva 13. Savun ja haihtuvien yhdisteiden muodostuminen epätäydellisessä palamisessa, muokattu lähteestä (Williams et al. 2012)

Jos lämpötila on matala (alle $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) ja sekoittuminen heikkoa, muodostuu paljon kuvan 13. alaosassa olevia yhdisteitä. Puun pyrolyysissä muodostuu ensin tervayhdisteitä, kuten fenoleja ja niistä edelleen esimerkiksi syklopentadieeniä (CPD), joka voi pyrolysoitua

aromaattisiksi hiilivedyiksi. Fenolit ovat stabiileja myös yli 900 °C lämpötiloissa. Kun lämpötila on yli 900 °C niin tervoja muodostuu vähemmän ja kuvan 13. yläosassa olevia haihtuvia kaasumaisia yhdisteitä enemmän. Heikon palamisen seurauksena muodostuvia haitallisia yhdisteitä ovat: CO, VOC, PAH, hiilipohjainen noki, palamatonta jäännöshiili sekä aerosolit (eli pienhiukkaset). Polttoaineen mukana tulipesään kulkeutuvat S, Cl, K ja Na aiheuttavat jo itsessään erilaisia päästöjä, mutta ne voivat myös vaikuttaa noen, PAH-yhdisteiden ja pienhiukkasten muodostumiseen. (Fitzpatrick et al. 2008; Williams et al. 2012) PCDD/F-yhdisteet ovat seurausta myös epätäydellisestä palamisesta, mutta niiden muodostumista katalysoi yleensä epäpuhtaudet savukaasuissa, joten niitä käsitellään tarkemmin kappaleessa 4.3.

4.1.1 Polysykliset aromaattiset hiilivedyt

PAH-yhdisteet ovat hiilivetyjä, jotka sisältävät toisiinsa kiinnittyneitä aromaattisia renkaita ja osa niistä luokitellaan karsinogeneiksi. PAH-yhdisteiden muodostumiselle on kirjallisuudessa ehdotettu kaksi muodostumistapaa: polttoaineen aromaattiset yhdisteet vapautuvat heikon palamisen seurauksena tai pyrolyysissä liekin polttoainerikkaassa osassa radikaalit tiivistyvät ja hiilivetyketjut muodostavat renkaita polymerisaatioreaktioilla. Koska biomassassa sisältää vähän aromaattisia yhdisteitä, on jälkimmäinen muodostumistapa todennäköisempi. (Khan et al. 2009)

Biomassan palamisen pyrolyysivaiheessa vapautuu tervoja ja orgaanisia höyryjä. Kuvassa 13. esiintyvä vedyn erotus ja hiilen lisäys (HACA) –mekanismi on eräs kirjallisuudessa ehdotettu PAH-yhdisteiden muodostumismekanismi. Sen mukaan riittävän korkeassa lämpötilassa liekissä syntyvä asetyleeni (C_2H_2) muodostaa bentseeniä (C_6H_6), josta muodostuu radikaalien läsnä ollessa ja mekanismin jatkuessa yhä suurempia PAH-yhdisteitä. HACA-mekanismilla muodostuneista PAH-yhdisteistä muodostuu palamisen noki. (Fitzpatrick et al. 2008; Williams et al. 2012) PAH-yhdisteitä esiintyy korkeammissa lämpötiloissa (600 – 800 °C) myös hapettuneessa muodossa esimerkiksi bentsofuraaneina tai bentsaldehydineinä (Fitzpatrick et al. 2008).

4.1.2 Haihtuvat orgaaniset yhdisteet

Kuten muutkin epätäydellisen palamisen seurauksena syntyvät päästöt, VOC-yhdisteet riippuvat polttoaineen koostumuksesta ja palamisolosuhteista. Yhdisteet, kuten bentseeni, fenolit ja dibentsyyli muodostuvat leijukerroksen alueessa, jossa polttoaineella on matala lämpöarvo, huono sekoittuminen ja liian vähän happea. Nämä VOC-yhdisteet ovat myös esiasteaineita dioksiineille ja furaaneille. VOC-yhdisteitä voi muodostua leijukerroksessa matalassa lämpötilassa kahdella tavalla: epätäydellinen palaminen, jolloin vapautuu polttoaineen aromaattisten rakenteiden osia tai alkyyliketjujen renkaanmuodostus yhdessä radikaalien kondensoitumisen kanssa. (Chagger et al. 2000)

4.2 Palamisen tuotteina muodostuvat päästöt

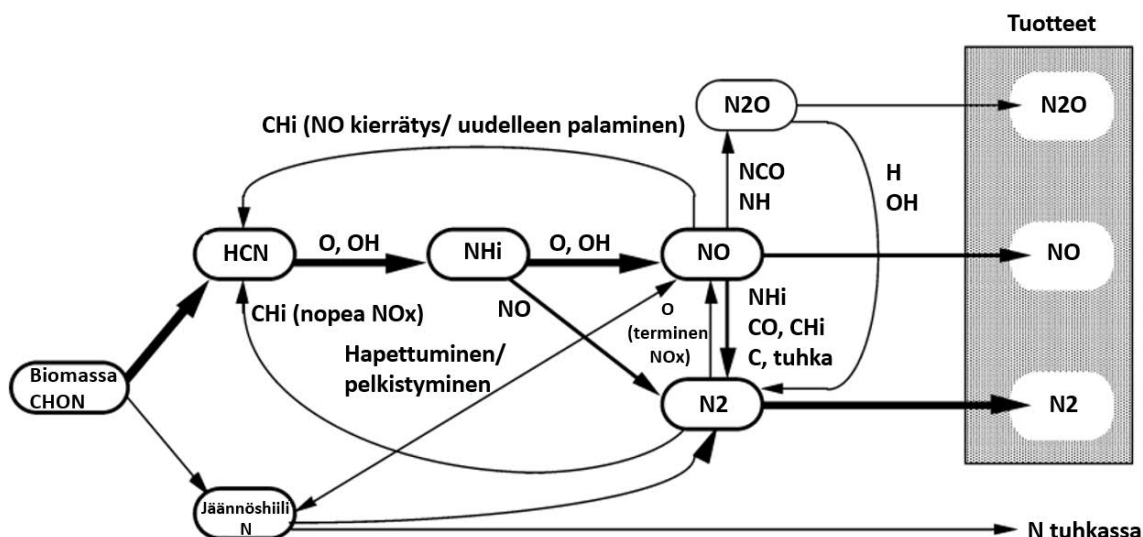
Biomassan täydellisessä palamisessa tyypillisesti muodostuvia haitallisia päästöjä ovat rikin ja typen oksidit, jotka kummatkin aiheuttavat ympäristön happamoitumista. Rikin oksidit vapautuvat pääasiassa rikkidioksidina. Yleensä rikin oksidien tapauksessa tarkoitetaan vain SO_2 :sta. Rikin oksidit muodostuvat polttoaineen rikistä. Poltossa muodostuvia typen oksideja ovat esimerkiksi dityppioksidi (N_2O), typpioksidi (NO) ja typpidioksidi (NO_2), joista viimeisin on kaikista yleisin. Biomassan poltossa myös typen oksidit muodostuvat lähinnä polttoaineen sisältämästä tyypestä. Täydellisessä palamisessa muodostuviin päästöihin voidaan vaikuttaa erilaisilla polttotekniikoilla ja muuttamalla syötettävän hapen määrä suhteessa polttoaineen määrään. (Basu 2006; Khan et al. 2009)

4.2.1 Typen oksidit

Typen oksideja muodostuu pääasiassa kolmella reaktiolla: terminen NO_x , nopea NO_x ja polttoaine NO_x . Terminen ja nopea NO_x muodostuvat ilman sisältämästä tyypestä korkeassa lämpötilassa. Nopea NO_x vaatii lisäksi hiilivetyjen läsnäolon. Termistä ja nopeaa NO_x :ia ei juurikaan muodostu biomassan poltossa, alhaisen palamislämpötilan seurauksena. (Nussbaumer 2008) Alhainen lämpötila voi toisaalta lisätä N_2O :n muodostumista. Suurin osa typen oksidien muodostumis- tai redusoitumisreaktioista tapahtuu katalyyttien vaikutuksesta. Typen oksidien muodostumista polttoaineen tyypestä katalysoi CaO , mutta toisaalta se vauhdittaa N_2O :n hajoamista. (Olofsson et al. 2002)

Terminen NO_x muodostuu ilman molekyylytypen ja korkeassa lämpötilassa ($> 1300\text{ °C}$) hapen läsnä ollessa (Werther et al. 2000). Muodostumiseen tarvitaan korkea lämpötila eli paljon energiaa, jotta molekyylytypen vahva typpiatomien välinen sidos saadaan rikkoutumaan. Terminen NO_x muodostuu molekyylytyypestä reaktioketjulla, jota kutsutaan Zeldovichin mekanismiksi. (Raiko et al. 1995) Kerrosleijupoltossa ei juurikaan synny termistä NO_x :ia, koska lämpötila pysyy tasaisen alhaisena (noin 850 °C) leijukerroksen korkean lämpökapasiteetin ansiosta (Werther et al. 2000). Myös nopea NO_x tarvitsee korkean lämpötilan muodostuakseen ilman molekyylytypen reagoidessa ali-ilmaisessa hiilivetyliekissä hiilivetyradikaalin (CH) kanssa muodostaen syaanivetyä (HCN). Hapen läsnä ollessa HCN ja N muodostavat useiden reaktiovaiheiden kautta typpimonoksidia. Nopean NO_x :n muodostuminen on nimensä mukaan hyvin nopeaa ja verrattuna termiseen NO_x :in se ei ole niin riippuvainen lämpötilasta. (Raiko et al. 1995; Werther et al. 2000)

Polttoaine NO_x :n muodostuminen riippuu pääasiassa polttoaineen typpipitoisuudesta, polttoaineen reaktiivisuudesta ja happikonsentraatiosta palamisen alkuvaiheessa. (Khan et al. 2009) Kuvassa 14. on esitettyä polttoaine NO_x :n muodostuminen biomassan poltossa.



Kuva 14. Typen oksidien muodostuminen biomassan poltossa, muokattu lähteestä (Nussbaumer 2003)

Kuten kuvasta 14. voi huomata, polttoaineen typpi muodostaa ensin välikomponentteja, kuten HCN ja NH_i , jossa i on 1, 2 tai 3. Kun palamisessa on läsnä happea, nämä välikomponentit voivat hapettua NO_x :ksi. Jos happea ei ole, saattavat välikomponentit pelkistyä typpikaasuksi esimerkiksi kaavan (23) mukaan. (Nussbaumer 2003)



Jo muodostuneita typen oksideja voidaan vähentää selektiivisellä ei-katalyyttisellä pelkistyksellä (SNCR) tai selektiivisellä katalyyttisellä reduktiolla (SCR), jotka molemmat perustuvat urean tai ammoniakkaa (NH_3) reaktioon typen oksidien kanssa. SNCR-menetelmällä typen oksideja voidaan pelkistää ilman katalyyttiä lämpötiloissa 820 – 940 °C. SCR-menetelmässä käytetään katalyyttiä, jolloin sopiva lämpötila on 250 – 450 °C. (Olofsson et al. 2002; Nussbaumer 2003)

4.2.2 Rikin oksidit

Lähes kaikki kiinteät ja nestemäiset polttoaineet sisältävät jonkin verran rikkiä. Yleensä sitä on polttoaineissa noin 0 – 5 %. Rikki voi olla polttoaineessa orgaanisesti sitoutuneena tai epäorgaanisina yhdisteinä. (Raiko et al. 1995) Suurin osa rikistä vapautuu poltossa aluksi kaasumaisina yksinkertaisina epäorgaanisina yhdisteinä, kuten rikkivetynä (H_2S), minkä jälkeen kaasumainen rikki hapettuu nopeasti SO_2 :ksi. Kaasumaisten yhdisteiden lisäksi rikki voi muodostaa palamisessa alkali- ja maa-alkalisulfaatteja. Rikin oksidit muodostavat myös sulfaatteja ja kondensoituvat lämpöpinnoille sekä sulfidoivat lentotuhkaa ja tuhkakerrostomia. Savukaasuihin voi vapautua haitallinen määrä SO_2 :sta, kun polttoaineen rikkipitoisuus on yli 0,2 m-% kuiva-aineessa. (Oberberger et al. 2006; Glarborg 2007)

Tutkimuksissa on havaittu, että polttoaineen rikistä päätyy sen tuhkaan esimerkiksi puuhakkeella 40 – 70 % ja puun kuorella 60 – 90 %. Rikkiä päätyy tuhkaan enemmän, jos polttoaine sisältää runsaasti alkali- ja maa-alkalimetalleja. Alkalimetallien kanssa muodostetut sulfaatit muodostavat kerrostumia tai ne vapautuvat pienhiukkasina. (Oberberger et al. 2006; Glarborg 2007) Rikki voidaan kerrosleijupoltossa poistaa kappaleessa 2.3.2 mainitulla menetelmällä, jossa kattilaan syötetään petimateriaalin joukkoon kalkkikiveä, joka kalkiksi hajotessaan sitoo rikkiä.

4.3 Polttoaineen epäpuhtauksien aiheuttamat päästöt

Biomassan poltossa syntyy melko paljon hiukkaspäästöjä epäpuhtauksien ja palamattoman aineksen takia. Kerrosleijupoltossa alle mikronin kokoisista partikkeleista löytyy pääasiassa alkuaineita K, Cl, S, Na ja Ca, kun taas suuremmista partikkeleista löytyy Ca, Si, K, S, Na, Al, P ja Fe. Biomassan palaessa loppuun, pienhiukkaset päätyvät lähes ainoastaan polttoaineen tuhkaa suoloina. (Nussbaumer 2003; Nussbaumer 2008) Hiukkaspäästöjen lisäksi epäpuhtaudet voivat palamisessa vuorovaikuttaa keskenään tai reagoida muiden aineiden kanssa, muodostaen haitallisia päästöjä. Kloori yleensä hapettuu ja vapautuu vetykloridina. Kloori voi lisäksi vaikuttaa polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien ja dibentsofuraanien muodostumiseen (PCDD/F). (Glarborg 2007) Myös kupari on merkittävä katalyytti PCDD/F-yhdisteiden muodostumisessa. (Bajamundi et al. 2014)

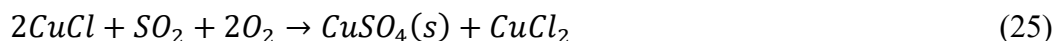
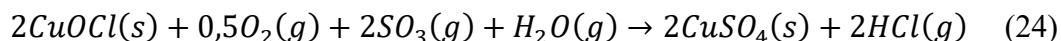
4.3.1 Dioksiinit ja furaanit

Polykloorattuja dibentso-p-dioksiinien ja dibentsofuraanien (PCDD/F) muodostumista on tutkittu paljon, koska ne ovat karsinogeenisia ympäristömyrkkyjä. Niitä muodostuu homogeenisissä kaasufaasin reaktioissa tai heterogeenisissä reaktioissa tuhkassa ja noessa esiasteaineiden vuorovaikutuksessa. Homogeeniset reaktiot tapahtuvat lämpötilavälillä 500 – 800 °C ja heterogeeniset reaktiot tapahtuvat metallisten katalyyttien, kuten kuparin vaikutuksesta lämpötilavälillä 200 – 400 °C. Polttoaineen korkea klooripitoisuus ja korkea esiasteaineiden, kuten halogenoitujen fenolien määrä lisää PCDD/F-päästöjä. (Stanmore 2004; Khan et al. 2009)

Homogeenisissa reaktiossa PCDD/F-yhdisteiden esiasteaineet kuten klorofenolit ja klorobentseenit uudelleenjärjestyvät pyrolyytisissä kaasufaasin reaktioissa. Palamisessa liekin radikaalit H, OH ja O₂H irrottavat aromaattisesta renkaasta todennäköisemmin H-atomin kuin Cl-atomin, minkä takia savukaasuissa voi esiintyä voimakkaasti kloorattuja fenoleita ja bentseenejä. Homogeenisissä reaktioissa muodostuvien PCDD/F-yhdisteiden määrä on suoraa riippuvainen näiden esiasteaineiden määrästä. (Stanmore 2004)

Heterogeenisillä reaktioilla PCDD/F-yhdisteitä voi muodostua sopivan katalyytin läsnä ollessa joko esiasteaineista tai alkuainehiilestä (de novo -reaktio). Esiasteainemokelyylit kiinnittyvät adsorptiolla tuhka- tai nokipartikkelien päälle ja muodostavat katalyytin läsnä ollessa PCDD/F-yhdisteitä. (Stanmore 2004) De Novo -reaktioissa noin 300 – 400 °C

lämpötilassa kupari muodostaa hapen ja kloorin kanssa Cu-O-Cl –yhdisteitä. Nämä yhdisteet klooraavat tuhkassa olevan hiilen ja muodostavat PCDD/F-yhdisteitä, sekä niitä muistuttavia yhdisteitä. Samalla Cu-O-Cl –yhdisteet reagoivat hapen kanssa muodostaen kuparioksidia (CuO), joka rikkoo tuhkan hiilimatriisin ja edesauttaa hiilen haihtumista. Palamisessa läsnä oleva SO₃ voi aiheuttaa kuparikatalyytin myrkytyksen reaktion (24) mukaan ja SO₂ reaktion (25) mukaan. (Bajamundi et al. 2014)



Savukaasujen Cl₂/HCl –suhteella voi mahdollisesti olla yhteys PCDD/F-yhdisteiden muodostumiseen. Molekyyliekloorilla uskotaan olevan merkittävä vaikutus PCDD/F-yhdisteiden esiasteaineiden klorofenolien muodostumiseen, kun taas HCl:n ei uskota vaikuttavan näiden esiasteaineiden muodostumiseen. On myös havaittu, että polttoaineen korkea rikkipitoisuus vähentää PCDD/F-yhdisteiden muodostumista vähentämällä Cl₂:n muodostumista kokonaisreaktion (26) mukaan. (Glarborg 2007)



Reaktioita (26) ei kuitenkaan juuri tapahdu alle 800 °C lämpötiloissa, joten palamisprosessiin sillä ei todennäköisesti ole vaikutusta. Merkittävämpi mekanismi on todennäköisesti SO₂:n kyky muodostaa kuparin kanssa kuparisulfaattia (CuSO₄), jolloin kuparia on vähemmän katalysoimassa heterogeenisiä PCDD/F-yhdisteiden muodostumisreaktioita. (Glarborg 2007) PCDD/F-yhdisteet tuhoutuvat hyvissä palamisolosuhteissa lämpötilassa 850 °C kahdessa sekunnissa ja sekunnissa lämpötilassa 1000 °C (Khan et al. 2009).

4.3.2 Kaasumaiset raskasmetallit

Stabiilien kemiallisten yhdisteiden sisältämät hivenaineet tai raskasmetallit jäävät yleensä tuhkaan. Vähemmän termisesti stabiilit yhdisteet voivat hajota, jolloin raskasmetallit kulkeutuvat savukaasujen tai lentotuhkan mukana kaasumaisessa muodossa. Ympäristön kannalta haitallisia vapautuvia raskasmetalleja ovat esimerkiksi As, Cd, Mn, Cu, Ni, Pb, Cr ja Zn. Raskasmetallit ovat polttoaineessa yleensä metallioksalaatteina, sulfideina, oksideina tai alkuainemuodossa. (Jagustyn et al. 2017)

Biomassan poltossa raskasmetallit vapautuvat tulipesässä kaasumaisessa muodossa ja ne voivat kondensoitua lentotuhkapartikkelien pinnalle. Polttoprosessissa keskimäärin 70 – 90 % raskasmetalleista kulkeutuu lentotuhkaan, minkä takia suurin osa voidaan poistaa tehokkaalla savukaasun puhdistuksella, kuten sähkösuodattimella. Kaasumaiset ja pienhiukkasten pinnalle kondensoituneet raskasmetallit on vaikea erottaa sähkösuodattimella, minkä takia ne päätyvät savukaasujen mukana ympäristöön. Raskasmetallien haihtuvuus vaihtelee paljon. Herkästi haihtuvia raskasmetalleja ovat esimerkiksi Hg, Br, As, Cd sekä Pb ja vaikeammin haihtuvia Co, Cu, Mo, Mn ja V. (Jagustyn et al. 2017)

5. KOEPOLTON JÄRJESTELYT JA KÄYTETYT TUTKIMUSMENETELMÄT

Keinosuolikuoren koepoltto toteutettiin talvella 2017 Adven Oy:n Hangon lämpölaitoksella, joka tuottaa prosessihöyryä laitoksen vieressä olevalle yritykselle sekä kaukolämpöä Hangon kaupungin kaukolämpöverkkoon. Koepoltto suoritettiin laitoksen peruskuorimakäyttöön tarkoitetulla 18 MW kerrosleijukattilalla. Kokeet aloitettiin loka- ja marraskuun vaihteessa kaksi päivää kestäneellä mekaanisella koepoltolla, jossa tutkittiin keinosuolikuoren kulkeutumista laitoksen polttoaineensyöttöjärjestelmän läpi. Lyhyen mekaanisen koepolton perusteella keinosuolikuori ei aiheuttanut ongelmia, joten joulukuussa 2017 järjestettiin virallinen kaksipäiväinen keinosuolikuoren koepoltto ja päästömittaukset. Ensimmäisenä päivänä polttoaineseos (S/BIO) sisälsi noin 5 m-% keinosuolikuorta, 14 m-% metsätähdehaketta, 19 m-% kuusen kuorta, 21 m-% rankahaketta ja 41 m-% kierätyspuuta. Toisen päivän polttoaineseos (BIO) sisälsi noin 43 m-% rankahaketta, 19 m-% kuusen kuorta ja 38 m-% kierrätyspuuta. Koepolttopäivien päästömittauksia ja näyteanalyysyjä vertailemalla tarkasteltiin keinosuolikuoren vaikutusta laitoksen päästöihin. Keinosuolikuoren ja muun biomassaseoksen palamiskäyttäytymisen tarkkailun lisäksi seoksen poltossa muodostuneiden savukaasupäästöjä vertailtiin laitoksen ympäristöluvassa sekä jätteenpolton lainsäädännössä määriteltyihin päästörajoihin. Poltettavaksi tarkoitettu keinosuolikuori luokitellaan jätteeksi, minkä takia sen polton aikana mitattiin myös savukaasujen lämpötila tulipesässä viimeisen ilmansyötön korkeudella.

Keinosuolikuoren koepolton mittausten laatu tarkastettiin laskemalla molemmille mittausjaksoille polttoaineseosten ja prosessiparametrien perusteella teoreettiset savukaasupäästöt sekä kattilan kokonaismassatase. Kattilaan polttoaineen mukana kulkeutuvien raskasmetallien massataseita tarkasteltiin erikseen. Vertaamalla laskennan tuloksia mittaustuloksiin, voidaan arvioida mittausten tarkkuutta. Polttoaineseoksen S/BIO suolikuoripitoisuuden lisäykselle suoritettiin myös teoreettinen herkkyystarkastelu.

5.1 Laitoksen toiminta ja prosessiolosuhteet koepoltossa

Koepoltto toteutettiin lämpölaitoksella kahdessa vaiheessa laitoksen normaalin toiminnan aikana. Keinosuolikuorta syötettiin pieni määrä normaalin polttoaineen joukkoon, niin ettei koepoltto häirinnyt laitoksen normaalia lämmöntuotantoprosessia. Pienellä pitoisuudella polttoaineseoksessa varmistettiin se, että siitä mahdollisesti aiheutuvat haittavaikutukset jäävät vähäisiksi. Koepolton aikana seurattiin laitoksen prosessiparametreja ja niiden koepolton aikaisten keskiarvojen perusteella suoritettiin teoreettiset päästö- ja taselaskelmat.

5.1.1 Laitoksen normaali toiminta

Lämpölaitoksella toimii peruskuormakattilana 18 MW biopolttoainekäyttöinen kerrosleijukattila. Laitokselle toimitetut biopolttoainekuormat tyhjennetään polttoaineen syöttöasemaan, jossa on eri polttoaineille viisi polttoaineensyöttölinjaa. Laitoksella käytetään tavallisesti polttoaineena sahanpurua, rankahaketta, metsätähdehaketta, kuusen kuorta sekä A- ja B-luokan kierrätyspuuta. Laitoksen valvomokoneelta voidaan säätää polttoaineiden syöttösuhteita. Syöttölinjoilta polttoaineet kulkeutuvat tankopurkaimella ja kolakuljettimella seulomoon, jossa polttoaineseoksesta erotetaan magneetilla metallit ja kiekoseulalla suuret polttoainekappaleet. Seulomosta polttoaineseos kulkeutuu polttoaineen syöttösiilon kautta tasaustaskuun, josta polttoaine jaetaan kahteen syöttötorveen. Polttoaine pudotetaan syöttötorvista leijupedin päälle, jossa se syttyy palamaan.

Polttoaine palaa leijupedissä, jonka lämpötila on normaalisti noin 800 – 850 °C. Leijupedin lämpötilaa voidaan alentaa lisäämällä kiertokaasun syöttöä sekä vähentämällä polttoaineen ja primääri-ilman syöttöä. Palamisessa syntyvällä lämpöenergialla höyrytetään vettä kattilan tulipesässä ja konvektio-osassa. Kattilaa ei ole varustettu höyryntulistimilla. Kattilassa kulkeva kylläinen höyry on normaalisti noin 12,5 bar paineessa ja 195 °C lämpötilassa. Kattilan 3. vedon ekonomaisierissa esilämmitetään savukaasuilla kattilan syöttövetä, joka pumpataan kattilan lieriöön syöttövesisäiliöstä höyrylämmönvaihtimen ja ekonomaisierin kautta. Lieriöstä vesi valuu putkia pitkiä kattilan alaosaan, josta se nousee höyrynä takaisin lieriöön. Liian suuren raekoon leijukerroschiekka, pohjatuhka sekä epäpuhtaudet leijukerroksessa voidaan määräajoin poistaa kattilan pohjassa olevien suppiloiden kautta. Myös 2. ja 3. vedon välisen kanavan pohjasta voidaan poistaa savukaasujen mukana kulkeutuvaa tuhkaa. Kattilasta lähtevä savukaasukanava on varustettu sähkösuodattimella, jolla savukaasuista voidaan erottaa lentotuhka. Sähkösuodattimen ja savukaasupuhaltimen jälkeen osa savukaasuista voidaan kierrättää takaisin tulipesään ja loput johdetaan laitoksen piippuun. Kattilan konvektio-osa on varustettu höyrynuohoimilla, joilla voidaan poistaa lämmönsiirtopinnoille tarttuneita tuhkakerrostumia.

5.1.2 Prosessiolosuhteet mittausten aikana

Lämpölaitos toimi normaalisti mittausten aikana. Ensimmäisenä mittauspäivänä laitosta ajettiin noin 80 % teholla. Toisena mittauspäivänä laitosta ajettiin kahdella eri tehotasolla (noin 80 % ja 60 %), koska mittauksia hyödynnettiin myös laitoksen ympäristöluvassa mainittuna määräraikaspäästömittauksena. Tämän työn kannalta toisen päivän mittaukset miellettiin yhdeksi mittausjaksoksi. Taulukossa 6. on koostettuna käytetyt polttoaineet ja prosessiparametrit kahdelta mittausjaksolta.

Taulukko 6. Prosessiolosuhteet mittausjaksojen aikana

	1. Mittausjakso 19.12.2017 10:00-16:00	2. Mittausjakso 20.12.2017 8:20 – 14:20
Polttoainesyöte	5 % keinosuolikuori, 14 % metsätähdehake, 41 % kierrätyspuu, 19 % kuusen kuori ja 21 % rankahake	38 % kierrätyspuu, 19 % kuusen kuori ja 43 % rankahake
Tuorehöyryn massavirta	4,55 kg/s	3,96 kg/s
Tuorehöyryn lämpötila	192,81 °C	192,36 °C
Tuorehöyryn paine	12,26 bar	12,14 bar
Leijukerroksen lämpötila	847,00 °C	845,54 °C
Tulipesän lämpötila tertiääri-ilman korkeudella	869,05 °C	-
Savukaasun lämpötila ennen ekonomaiseria	329,82 °C	325,22 °C
Savukaasun lämpötila sähkösuodattimen jälkeen	155,84 °C	154,11 °C

Taulukossa 6. tulipesän lämpötila tertiääri-ilmansyötön korkeudella mitattiin imupyrometrillä vain 1. mittausjakson aikana, koska silloin kattilassa poltettiin keinosuolikuorta. Muut prosessiparametrit ovat laitoksen kiinteiden mittausten keskiarvot mittausjaksojen ajalta. Ensimmäisen mittausjakson päätyttyä lopetettiin välittömästi keinosuolikuoren syöttö, jotta kaikki keinosuolikuori oli ehtinyt palaa eikä se vaikuttanut enää seuraavan päivän mittausjakson tuloksiin.

5.1.3 Koepoltossa käytetyt polttoaineet

Koepolton mittausjakson polttoaineseos S/BIO sisälsi keinosuolikuoren lisäksi metsätähdehaketta, rankahaketta, kuusen kuorta sekä A- ja B-luokan kierrätyspuuta. Toisen mittausjakson polttoaineseos BIO sisälsi kierrätyspuuta, kuusen kuorta ja rankahaketta. Ensimmäisessä mittausjaksossa keinosuolikuori syötettiin laitoksen polttoaineensyöttöjärjestelmään metsätähdehakeeseen sekoitettuna, niin että keinosuolikuorta oli syötetyn polttoaineseoksen kokonaismassasta noin 5 %. Taulukossa 7. on esitettyä mittauspäivien polttoaineseosten koostumukset. Polttoaineiden koostumukset perustuvat työssä liitteenä oleviin polttoaineanalyysiin.

Taulukko 7. Koepolton polttoaineseosten koostumukset

	S/BIO	BIO
Tehollinen lämpöarvo, ar (MJ/kg)	9,47	10,92
Kokonaiskosteus (m-% k.a.)	43,2	36,8
C (m-% k.a.)	50,5	-
H (m-% k.a.)	6,1	-
N (m-% k.a.)	0,35	-
S (m-% k.a.)	0,04	-
O, laskennallinen (m-% k.a.)	39,91	-
Tuhka (m-% k.a.)	3,1	1,3

Kuten taulukosta 7. voi huomata, BIO:ssa oli merkittävästi enemmän rankahaketta kuin S/BIO:ssa. Kuusen kuoren ja kierrätyspuun määrät pysyivät lähes muuttumattomina. BIO:sta analysoitiin ainoastaan lämpöarvo, polttoaineen kosteus ja kuiva-aineen tuhkapitoisuus. Teoreettisissa päästö- ja taselaskuissa käytettiin BIO:n sisältämille polttoaineille kirjallisuudesta löytyviä kuiva-ainekoostumuksia. Polttoaineen kosteutena laskuissa käytettiin mitattua arvoa. Polttoaineiden koostumukset on esitetty taulukossa 1.

Polttoaineseoksessa käytetyksi A-luokan kierrätyspuuksi luokitellaan esimerkiksi kemiallisesti käsittelemättömät teollisuuden puutähteet ja sivutuotteet sekä kemiallisesti käsittelemättömät käytöstä poistetut puut ja puutuotteet. B-luokan kierrätyspuuksi taas luokitellaan kemiallisesti käsitelty puutähte, kuitutähte ja rakenneosat sekä kemiallisesti käsitelty käytöstä poistettu puu tai puutuote. Kierrätyspuu voi sisältää mekaanisia sekä kemiallisia epäpuhtauksia, kuten maalia ja muita puun käsittelyaineita. Kierrätyspuun mukana kulkeutuvat epäpuhtaudet voivat lisätä esimerkiksi sen tuhkan raskasmetallipitoisuuksia. Lisäksi kierrätyspuu voi sisältää kemikaaleja, kuten liimaa, jossa on paljon natriumia ja kaliumia. (Alakangas et al. 2014) Kierrätyspuun ja muiden polttoaineiden sisältämät metallit pyritään laitoksella erottamaan polttoainevirrasta magneetilla. Muut mekaaniset epäpuhtaudet, kuten maa-aines, kivet, muovit ja betoni pyritään erottamaan seulomalla. Kierrätyspuu sisältämien epäpuhtauksien takia sen tiedettiin jo ennen koepolttoa vaikuttavan paljon polttoaineen palamiseen ja päästöihin.

Rankahakkeen, metsätähdehakkeen ja kuusen kuoren ei oletettu vaikuttavan merkittävästi polton haitallisiin päästöihin. Etenkin rankahakkeen ja metsätähdehakkeen tiedettiin jo aikaisempien kokemusten perusteella olevan melko ongelmattomia polttoaineita. Kuusen kuori oli koepolton aikaan hyvin kostea ja hieman jopa maatunutta, joten sen ennakoiitiin vaikuttavan palamisprosessiin.

Ensimmäisen mittausjakson polttoaineseokseen S/BIO sekoitettu keinosuolikuori on kuitupohjainen ja kuivana paperia muistuttava materiaali. Se sisältää hyvin vähän epäpuhtauksia ja on muihin seoksessa käytettyihin polttoaineisiin verrattuna hyvin kuivaa. Kuivan keinosuolikuoren kosteus on vain noin 14 m-%, kun muiden polttoaineiden kosteus vaihtelee välillä 30 – 70 m-%. Keinosuolikuoren koostumusta on käsitelty tarkemmin kappaleessa 2.2.2 ja sen polttoainekoostumus on esitetty taulukossa 1. Keinosuolikuori kerätään ViskoTeepak Ab Oy:n tehtaalla valmistusprosessissa rullaksi. Koepolttoon tarkoitetut suolikuorirullat silputtiin sitä valmistavalla tehtaalla alle 100 mm palakokoon ja kuljetettiin rekkakuormina koelaitoksen pihalle. Suolikuorisilppu oli kosteuden takia osittain paakkuuntunut. Laitoksen pihalla keinosuolikuori sekoitettiin metsätähdehakkeeseen, jolloin myös suurimmat paakut saatiin hajotettua. Keinosuolikuori-metsätähdehakeseos syötettiin yhdelle laitoksen polttoaineensyöttölinjalle. Kuvassa 15. on esitettyä keinosuolikuoren käsittelyvaiheet ennen polttoa.



Kuva 15. Kokonainen ja silputtu keinosuolikuori sekä keinosuolikuori-metsätähdehake-seos

Kuvassa 15. vasemmassa reunassa on silppuamaton keinosuolikuori, keskellä silputtu keinosuolikuori ja oikealla keinosuolikuori sekoitettuna metsätähdehakeeseen. Keinosuolikuori silputtiin pieneen palakokoon, koska kokonaiset suolikuorisuikaleet ovat koostumuksensa takia erittäin kestäviä ja voivat kiertyä esimerkiksi kiekoseulan pyörivien akselien ympärille. Metsätähdehakeeseen sekoitettuna kevyt suolikuorimateriaali ei levinnyt tuulen vaikutuksesta laitoksen pihalle ja se kulkeutui paremmin polttoaineensyöttöjärjestelmän läpi.

5.2 Koepolton mittaukset ja näytteenotto

Koepolton molemmat mittausjaksot kestivät kuusi tuntia. Keinosuolikuori-metsätähdehakeesta syötettiin polttoaineensyöttöjärjestelmään noin kaksi tuntia ennen ensimmäistä mittausjaksoa, jotta sitä paloi tulipesässä mittausjakson alkaessa. Toinen mittausjakso aloitettiin seuraavana päivänä, kun kaikki keinosuolikuori oli palanut. Koepolton mittausjaksojen aikana savukaasumittaukset suoritettiin savukaasukanavasta laipallisista mittausyhteistä pystysuoralta osuudelta sähkösuodattimen jälkeen ja ennen piippua. Kuvassa 16. on esitettynä savukaasujen mittauspiste. Savukaasuista mitattiin pääasiassa samojen päästöjen pitoisuudet poltossa keinosuolikuorella ja ilman keinosuolikuorta, jotta voitiin tarkkailla keinosuolikuoren vaikutusta laitoksen päästöihin. Savukaasumittausten lisäksi ensimmäisen mittausjakson aikana mitattiin tulipesän lämpötila. Koepolton aikana otettiin myös näytteet käytetyistä polttoaineseoksista S/BIO ja BIO sekä lentotuhkanäyte 1. mittausjakson aikana.



Kuva 16. Savukaasupäästöjen mittauspiste savukaasukanavasta

Kuvassa 16. savukaasut kulkeutuvat aaltopellillä koteloidusta sähkösuodattimesta alaspäin mittauspisteeseen (mittausyhteet ympyröity punaisella). Samassa kohdassa on myös laitoksen kiinteä jäännöshappimittaus. Mittauspisteestä savukaasut kulkeutuvat kuvassa savukaasukanavan takana olevan savukaasupuhaltimen kautta piippuun tai kiertokaasuna takaisin kattilaan.

5.2.1 Savukaasumittaukset

Savukaasuista mitattiin jatkuvatoimisesti TOC-, SO₂-, NO_x-, O₂-, CO-, CO₂-pitoisuudet ja kertanäytteenotolla HCl-, HF-, PCDD/F-, PAH-, hiukkas- ja raskasmetallipitoisuudet. Pitoisuusmittausten lisäksi mittausjaksojen aikana määritettiin savukaasujen tila ja virtaama savukaasukanavassa mittauspisteen kohdalla. Mittaukseen liittyvät tiedot perustuvat mittaukset suorittaneen Ramboll Finland Oy:n mittausraporttiin.

Kaasujen lämpötila määritettiin termoelementillä ja kosteus gravimetrisesti lauhdutetusta kaasusta. Tilavuusvirta määritettiin savukaasujen nopeusjakaumasta savukaasukanavan halkaisijalla. Kaasun nopeus määritettiin mittaamalla virtauksen dynaaminen paine S-tyypin Pitot-putkella eri etäisyyksillä savukaasukanavan sisäreunasta. Tositilan tilavuusvirrasta laskettiin myös virtaama kostealle ja kuivalle savukaasulle normaaliolosuhteissa.

Kaasumaisen orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuuden mittaukseen käytetty hiilivetyanalyysaattori kalibroitiin propaanikaasulla ja sen nollassa tarkastettiin puhtaalla ilmalla. Analyysaattori näytti mitatun pitoisuuden propaaniekvivalenttina, josta se muunnettiin hiilen

pitoisuudeksi. Muiden kaasumaisten aineiden kaasuanalysaattorit kalibroitiin mitattavalla kaasulla. Kertaluonteisia näytteitä otettiin vaihtelevasti mittausjaksojen aikana. Raskasmetalleista otettiin kolme näytettä, joista jokainen kesti kaksi tuntia. PCDD/F-näyte otettiin vain kerran ensimmäisellä mittausjaksolla, kun polttoaineseos sisälsi keinosuoli-kuorta. HCl- ja HF-näytteitä otettiin molempien mittausjaksojen aikana kuusi, joista jokainen kesti 30 minuuttia. Mittaustuloksena ilmoitettiin näiden keskiarvo. Hiukkasnäytteitä otettiin ensimmäisen mittausjakson aikana kolme ja toisella mittausjaksolla viisi.

5.2.2 Savukaasun lämpötilamittaus

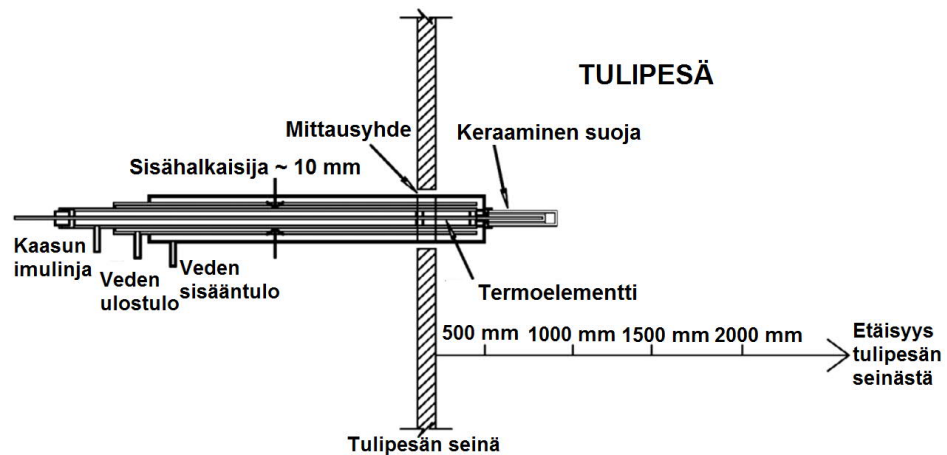
Savukaasun lämpötila mitattiin viimeisimmän ilmansyötön eli tertiääri-ilman korkeudelta. Lämpötilamittauksen tarkoituksena oli selvittää, onko savukaasuilla tulipesässä tarpeeksi pitkä viipymäaika riittävän korkeassa lämpötilassa jätteen määritellyn keinosuolikuoren polttoon. Lämpötilamittaus suoritettiin imupyrometrillä 6,1 m leijukerroksen yläpuolelta tertiääri-ilmasuuttimesta. Kuvassa 17. on esitetty lämpötilamittauspiste.



Kuva 17. Tulipesän lämpötilamittauspiste tertiääri-ilmasuuttimesta

Imupyrometrin mittaussondi asetettiin kuvassa 17. punaisella ympyröityyn suuttimeen. Ilmansyöttö suljettiin mittauspuolen tertiääri-ilmansuuttimista mittauksen ajaksi. Lämpötilamittauksia kirjattiin 2 metrin etäisyydeltä kattilan seinästä 15 kappaletta ja 2,5 metriä etäisyydellä seinästä 7 kappaletta. Lämpötila laskettiin liitteenä olevien lämpötilamittauksen keskiarvona. Kun oletettiin, että lämpötila laskee tulipesässä 40 °C/m , niin lämpötila oli yli 850 °C leijukerroksen yläpuolella 6,7 metriä. Savukaasujen viipymäaika oli savukaasuvirtauksen ja lämpötilamittauksen perusteella tällä alueella noin 2 s.

Lämpötilan mittauksessa käytetyssä imupyrometrissä on kolme samakeskistä sylinteriä, jossa virtaa jäähdytysvettä uloimpien putkien ja kuumien keskimmaisessä putkessa kulkevien savukaasujen välillä. Imupyrometrin keskellä kulkee termoelementti, jonka liitoskohta asetetaan halutulle syvyydelle tulipesään. Termoelementin liitoskohdan päällä on keraaminen säteilysuoja, joka poistaa ulkopuolisen lämpösäteilyn vaikutuksen mittaustuloksesta. Kuvassa 18. on esitetty imupyrometrin periaatekuva. (Sefidari et al. 2014)



Kuva 18. Imupyrometrin periaatekuva, muokattu kohteesta (Sefidari et al. 2014)

Savukaasut imetään tulipesästä imupyrometrin keskimmäistä putkea pitkin termoelementin ohi, minkä jälkeen uloimmassa putkessa kulkeva vesi jäähdyttää savukaasut. Jäähdytyksen tarkoituksena estääkseen savukaasun aiheuttamat haitalliset kemialliset reaktiot imupyrometrin sisällä. (Sefidari et al. 2014)

5.2.3 Polttoaine- ja tuhkanäytteet

Koepolton aikana otettiin näytteet molempien mittausjaksojen aikana käytetyistä polttoaineseoksista S/BIO ja BIO sekä ensimmäisen mittausjakson lentotuhkasta. Näytteet otettiin kolakuljettimesta polttoaineensyöttösiiloon putoavasta polttoainevirrasta. Kuvassa 19. on punaisella ympyröitynä polttoaineennäytteenottopiste.



Kuva 19. Polttoaineennäytteenottopiste polttoaineensyöttösiiloon putoavasta virrasta

Laitoksella polttoaine kulkeutuu syöttöasemalta seulomoon ja sieltä kolakuljettimella kuvassa 19. esitettyyn polttoaineensyöttösiiloon. Syöttösiilosta polttoaine kulkeutuu tasaustaskuun ja sieltä syöttösuppiloita pitkin tulipesään. Ottamalla näytteet polttoaineensyöttösiilosta, varmistuttiin siitä, että kaikki seoksen polttoainelaadut olivat sekoittuneet hyvin toisiinsa. Näytteet kerättiin tiiviisiin muovipusseihin, joissa ne lähetettiin analysoitavaksi. Polttoon tarkoitettulle puhtaalle keinosuolikuorelle on suoritettu polttoaineanalyysi jo aikaisemmin, eikä koepolton aikana otettu uutta näytettä. Polttoaineanalyysissä määriteltiin puhtaan kuivan keinosuolikuoren lisäksi märän ja likaisen keinosuolikuoren ominaisuudet. Työssä keskityttiin kuitenkin vain puhtaan kuivan keinosuolikuoren palamisen tarkasteluun.

Polttoainenäytteiden lisäksi 1. mittausjakson loppupuolella otettiin lentotuhkasta näyte analysoitavaksi. Koelaitoksella lentotuhka erotetaan savukaasuista sähkösuodattimella, josta se kuljetetaan paineilman avulla siirtoputkea pitkin varastosiiloon. Näyte otettiin siirtoputkesta sähkösuodattimen ja varastosiilon välistä. Kuvassa 20. on esitettynä näytteenottopiste.



Kuva 20. Lentotuhkanäytteenottopiste tuhkansiirtoputkesta sähkösuodattimen ja varastosiilon väliltä

Lentotuhka kerättiin muovipurkkiin kuvan 20. alareunassa olevasta käsiventtiilistä (ympyröity punaisella). Käsiventtiili jätettiin hieman auki, ja lentotuhkan annettiin kertyä paineilman vaikutuksesta purkkiin kahden tunnin ajan. Muovipurkista lentotuhka siirrettiin tiiviiseen muovipussiin, jossa se lähetettiin analysoitavaksi.

5.3 Teoreettisten savukaasupäästöjen ja massataseiden laskentamenetelmät

Polttoaineseosten S/BIO ja BIO teoreettisten savukaasupäästöjen selvittämiseksi valmistettiin Excel-laskentapohja. Savukaasupäästöt laskettiin ensin stökiometrisellä ilmamäärällä, minkä jälkeen savukaasun lopullinen koostumus saatiin iteroimalla savukaasujen happi vastaamaan laitoksen kiinteän mittauksen jäännöshappipitoisuutta. Valmiilla laskentapohjalla suoritettiin myös polttoaineseoksen S/BIO keinosuolikuoripitoisuuden muutoksille herkkyysanalyysi, jossa tarkasteltiin pitoisuuden vaikutusta savukaasun koostumukseen, S/BIO:n lämpöarvoon ja adiabaattiseen palamislämpötilaan tulipesässä.

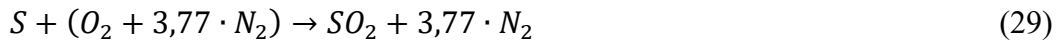
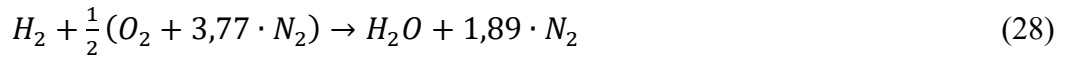
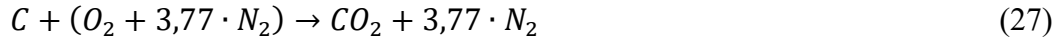
Taselaskelmiin valittiin taseraja niin, että massavirtoja voitiin tarkastella kattilan tulipesän, konvektio-osan ja ekonomaiserin yli. Laskelmat suoritettiin ensimmäisen mittausjakson aikana poltetulle keinosuolikuoren ja muun biopolttoaineen seokselle (S/BIO) sekä toisen mittausjakson biopolttoaineseokselle (BIO). Savukaasupäästö- ja taselaskelmien tarkoituksena oli tarkastella mittauksen laatua. Kokonaismassataseen lisäksi määritettiin raskasmetallitase, jossa hyödynnettiin mitattuja polttoaineseosten ja savukaasujen raskasmetallipitoisuuksia.

5.3.1 Savukaasupäästöjen laskentamenetelmät

Ensimmäisen mittausjakson polttoaineseoksen tapauksessa käytettiin polttoaineanalyysien avulla määritettyjä pitoisuuksia polttoainekomponenteille C, H, N, S ja O. Toisen mittausjakson polttoaineseoksesta ei näitä alkuaineita analysoitu, minkä takia sen savukaasulaskuissa käytettiin kirjallisuudesta löytyviä alkuainekoostumuksia seoksen komponenteille. Laskuissa oletettiin, että palamisprosessiin osallistui vain polttoainekomponentit C, H, N, S ja O, jotka reagoidessaan hapen kanssa muodostavat savukaasuja CO_2 , H_2O , O_2 , N_2 ja SO_2 . Palaminen oletettiin täydelliseksi niin, että polttoaine palaa loppuun ja tuhkan koostuu vain epäorgaanisista aineista. Laskuissa jätettiin epätarkkojen ja monimutkaisten määritysten takia huomioimatta erilaiset kaasujen dissosiaatioreaktiot, hiilimonoksidin muodostuminen ja typen hapettuminen typen oksideiksi. Lisäksi polttoilman kosteudeksi valittiin ulkoilman kosteus keskimäärin mittausjaksojen aikana, ja kuivan ilman oletettiin koostuvan noin 21 % hapesta ja 79 % typestä.

Polttoaineseosten savukaasulaskelmat suoritettiin yhtä polttoainekiloa kohden. Laskelmat tarkastettiin kokonaisaine- ja alkuainetaseiden avulla. Kuivan polttoaineen happipitoisuus määritettiin vähentämällä 100 %:sta muiden kuiva-ainekomponenttien massaprosenttiosuudet. Kun tiedettiin polttoaineen massa ja kosteus, voitiin määrittää prosessiin sisään menevien polttoainekomponenttien massat. Laskuissa oletettiin, että polttoaineen C, H ja S reagoivat poltossa stökiometrisessä tilanteessa polttoilman kanssa kaavojen (27), (28) ja (29) mukaisesti. Laskuissa oletettiin myös, että typpi ei reagoi palamispro-

sessissa, vaan päätyy savukaasuihin kaasumaisessa muodossa (N_2). Hapen oletettiin osallistuvan palamisreaktioihin ja päätyvän savukaasuihin kaasumaisessa muodossa (O_2). Kuivan ilman koostumuksen perusteella voitiin määrittää, että yhtä happi moolia kohden ilmassa on noin 3,77 kertaisesti typpeä.



Stökiometrinen hapen määrä voidaan laskea edellä esitettyjen kaavojen moolisuhteiden perusteella. Polton savukaasukoostumus voidaan aluksi määrittää stökiometrisellä hapen määrällä eli ilmakertoimen (λ) ollessa 1, minkä jälkeen todellinen ilmakerroin haetaan iteratiivisesti. Polton stökiometrinen hapen määrä, todellinen hapen määrä ja todellinen typen määrä voidaan laskea kaavoilla (30), (31) ja (32).

$$n_{O_2,st} = n_{C,pa} + \left(\frac{n_{H,pa}}{2}\right) \cdot 0,5 + n_{S,pa} - \left(\frac{n_{O,pa}}{2}\right) \quad (30)$$

$$n_{O_2,ilma} = \lambda \cdot n_{O_2,st} \quad (31)$$

$$n_{N_2,ilma} = n_{O_2,ilma} \cdot 3,77 \quad (32)$$

Kaavoissa $n_{O_2,st}$, $n_{C,pa}$, $n_{H,pa}$, $n_{S,pa}$, $n_{O,pa}$, $n_{O_2,ilma}$ ja $n_{N_2,ilma}$ ovat ilman stökiometrisen hapen, polttoainehiilen, polttoainevdyn, polttoainerikin, polttoainehapen, ilman todellisen hapen ja todellisen typen ainemäärät [mol/kgpa].

Polttoilman sisältämä kosteus voidaan laskea koepolton mittausjaksojen aikana vallinneen lämpötilan sekä ilman suhteellisen kosteuden perusteella. Lämpötilan perusteella määritetään ensin Excel-lisäosalla (X Steam Tables) kylläisen vesihöyryn paine kyseisessä lämpötilassa, jonka jälkeen voidaan laskea vesihöyryn paine kaavalla (33)

$$p_h = \varphi \cdot p'_h, \quad (33)$$

jossa p_h on vesihöyryn paine [bar], φ on suhteellinen kosteus ja p'_h on kylläisen vesihöyryn paine [bar]. Kun oletetaan, että polttoilman kokonaispaine on sama kuin ilmanpaine 1,01325 bar, voidaan veden mooliosuus ilmassa määrittää kaavalla (34) ja sen avulla vesihöyryn sekä kuiva polttoilman moolisuhde kaavalla (35).

$$y_{H_2O,ilma} = \frac{p_h}{p_{tot}} = \frac{p_h}{1,01325 \text{ bar}}, \quad (34)$$

$$\frac{y_{H_2O,ilma}}{1 - y_{H_2O,ilma}} \quad (35)$$

Kaavoissa (34) ja (35) $y_{H_2O,ilma}$ on vesihöyryn mooliosuus ilmassa ja p_{tot} on ilman kokonaispaine [bar]. Ilman sisältämän veden moolivirta määritetään lopulta kertomalla kuivan ilman moolivirta moolisuhteella kaavan (36) mukaan

$$n_{H_2O,ilma} = \frac{y_{H_2O,ilma}}{1-y_{H_2O,ilma}} \cdot (n_{N_2,ilma} + n_{O_2,ilma}), \quad (36)$$

jossa $n_{H_2O,ilma}$ on ilmankosteuden ainemäärä [mol/kgpa].

Kun tunnetaan reaktioon tulevien polttoilman ja polttoaineen komponenttien ainemäärät sekä palamisyhtälöt, voidaan reaktiotuotteena muodostuvien savukaasujen ainemäärät määrittää kaavoilla (37), (38), (39), (40), (41) ja (42).

$$n_{CO_2,sk} = n_{C,pa} \quad (37)$$

$$n_{H_2O,sk} = \frac{n_{H,pa}}{2} + n_{H_2O,pa} + n_{H_2O,ilma} \quad (38)$$

$$n_{O_2,sk} = n_{O_2,ilma} - n_{O_2,st} \quad (39)$$

$$n_{N_2,sk} = \frac{n_{N,pa}}{2} + n_{N_2,ilma} \quad (40)$$

$$n_{SO_2,sk} = n_{S,pa} \quad (41)$$

$$n_{sk} = n_{CO_2,sk} + n_{H_2O,sk} + n_{O_2,sk} + n_{N_2,sk} + n_{SO_2,sk} \quad (42)$$

Kaavoissa $n_{CO_2,sk}$, $n_{H_2O,sk}$, $n_{O_2,sk}$, $n_{N_2,sk}$, $n_{SO_2,sk}$ ja n_{sk} ovat hiilidioksidin, veden, hapen, typen, rikkidioksidin ja kokonaissavukaasujen ainemäärät savukaasuissa [mol/kgpa]. Tuhkan ainemäärän voidaan olettaa pysyvän muuttumattomana palamisprosessissa. Savukaasujen ainemäärästä voidaan lopuksi laskea jäännöshapen mooliosuus kosteissa savukaasuissa kaavalla (43)

$$y_{O_2,sk} = \frac{n_{O_2,sk}}{n_{O_2,sk} + n_{CO_2,sk} + n_{H_2O,sk} + n_{N_2,sk} + n_{SO_2,sk}}, \quad (43)$$

jossa $y_{O_2,sk}$ on hapen mooliosuus savukaasussa. Todellinen savukaasukoostumus voidaan määrittää lopuksi iteratiivisesti Excelin Goal Seek –toiminnolla muuttamalla ilma-kerrointa niin, että jäännöshappi vastaa mitattua arvoa.

Savukaasulaskujen oikeellisuuden tarkastamiseksi niiden yhteydessä samassa laskentapohjassa tarakstetaan kokonaisaine- ja alkuainetaselaskenta. Koska tämän työn laskuissa oletetaan ideaalitalanne niin, laskelmien voidaan olettaa onnistuneen, kun häviöitä ei synny. Kokonaisainetase voidaan tarkastaa, vertaamalla onko sisään menevät polttoaine- ja ilmavirrat yhtä paljon kuin ulos tulevat savukaasu- ja tuhka- ja ilmakvirrat kaavan (44) mukaan.

$$m_{pa} + m_{ilma} = m_{sk} + m_{tuhka} \quad (44)$$

Kaavassa (44) m_{pa} on polttoaineen massa [kgpa] ja m_{ilma} , m_{sk} sekä m_{tuhka} ovat polttoilman, savukaasujen ja tuhkan massat [kg/kgpa]. Ainevirrat voidaan purkaa vielä alkuainekohtaisiin massoihin. Tällöin lasketaan kaikkien laskuissa huomioitujen alkuaineiden (C, H, N, S ja O) ja tuhkan massavirrat prosessissa. Taseet voidaan selvittää kaavojen (45), (46), (47), (48), (49) ja (50) mukaan.

$$m_{C,pa} = n_{CO2,sk} \cdot M_C \quad (45)$$

$$m_{H,pa} + 2 \cdot (n_{H2O,pa} + n_{H2O,ilma}) \cdot M_H = 2 \cdot n_{H2O,sk} \cdot M_H \quad (46)$$

$$m_{N,pa} + 2 \cdot n_{N2,ilma} \cdot M_N = 2 \cdot n_{N2,sk} \cdot M_N \quad (47)$$

$$m_{S,pa} = 2 \cdot n_{SO2} \cdot M_S \quad (48)$$

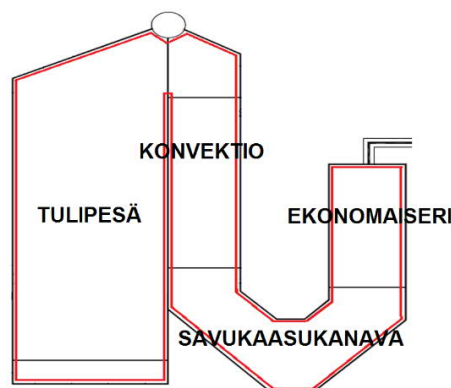
$$m_{tuhka,pa} = m_{tuhka} \quad (49)$$

$$m_{O,pa} + (n_{H2O,pa} + n_{H2O,ilma} + 2 \cdot n_{O2,ilma}) \cdot M_O = (2 \cdot n_{CO2,sk} + n_{H2O,sk} + n_{O2,sk} + 2 \cdot n_{SO2,sk}) \cdot M_O \quad (50)$$

Kaavoissa M_C, M_H, M_O, M_N ja M_S ovat hiilen, vedyn, hapen, typen ja rikin moolimassat [g/mol]. Sisään menevän ja ulos tulevan massavirran erotuksen ollessa nolla voidaan olettaa, että laskemissa on huomioitu kaikki alkuainevirrat.

5.3.2 Massataseiden laskentamenetelmät

Koelaitoksen kerrosleijukattilalle laskettiin kokonaismassatase, jonka perusteella voidaan arvioida mitatun savukaasuvirran tarkkuutta. Laskujen taserajana pidettiin kuvassa 21. esitettyä rajaa. Taselaskennassa ei suoritettu kattilan eri osille erillistä laskentaa vaan kattilaa tarkasteltiin kokonaisuutena. Savukaasulaskuissa keskityttiin vain tulipesässä tapahtuviin reaktioihin. Laskuissa käytettiin jonkin verran oletuksena koekattilan käyttökirjassa ja ympäristöluvassa arvioituja kattilan toimintaan liittyviä lukemia.



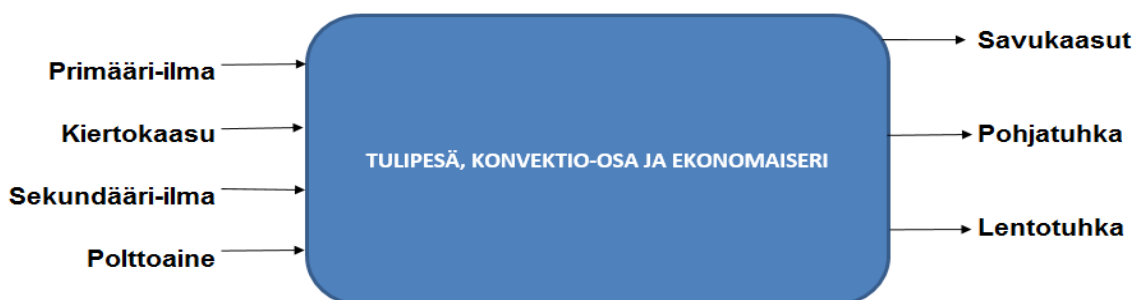
Kuva 21. Laskelmissa käytetty taseraja, joka sisältää tulipesän, konvektio-osan, savukaasukanavan ja ekonomaiserin

Edelle mainitun taselaskennan lisäksi polttoaineiden raskasmetalleille suoritettiin taselaskenta polttoaineanalyysien ja mitattujen savukaasupäästöjen perusteella. Kokonaismassataseesta poiketen raskasmetallitaseessa tarkasteltiin ulostulovirtoja vasta sähkösuodattimen jälkeen. Tutkittavia aineita olivat raskasmetallit: Hg, Sb, As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni, Tl ja V. Laskennan perusteella voidaan tarkastella raskasmetallien kulkeutumista tuhkaan tai savukaasuihin. Savukaasupäästölaskujen lisäksi laskennassa hyödynnettiin laitoksen prosessiparametrien keskiarvoja mittausjaksojen ajalta. Taulukossa 8. on esitettynä mittausjaksojen aikaisten prosessiparametrien keskiarvot.

Taulukko 8. Koelaitoksen prosessiparametrien keskiarvot mittausjaksojen ajalta

Parametrit	1. Mittausjakso	2. Mittausjakso
Referenssilämpötila (°C)	25	25
Ulkoilman lämpötila (°C)	1,99	3,84
Tasaustaskun (polttoaineen) lämpötila (°C)	19,86	20,74
Leijupedin lämpötila (°C)	847,01	845,54
Leijutusilman lämpötila (°C)	123,12	123,16
Primääri-ilman lämpötila (°C)	30,78	33,43
Sekundääri-ilman lämpötila (°C)	30,78	33,43
Savukaasun lämpötila ennen ekonomaiseria (°C)	329,82	325,22
Savukaasun lämpötila ekonomaiserin jälkeen (°C)	139,13	142,57
Savukaasun lämpötila suodattimen jälkeen (°C)	149,94	154,11
Leijutusilman tilavuusvirta (m ³ /s)	4,10	3,79
Kiertokaasun tilavuusvirta (m ³ /s)	1,54	1,57
Primääri-ilman tilavuusvirta (m ³ /s)	2,56	2,22
Sekundääri-ilman tilavuusvirta (m ³ /s)	3,16	2,54
Syöttöveden lämpötila ekonomaiserin jälkeen (°C)	255,99	255,99
Syöttöveden lämpötila ennen ekonomaiseria (°C)	106,16	106,39
Syöttöveden massavirta (kg/s)	6,32	5,41

Kattilan massataseen laskennassa oletettiin, että kattilaan sisään menevä virta koostuu primääri-ilmasta, sekundääri-ilmasta, kiertokaasusta ja polttoaineesta. Sekundääri-ilma haarautuu kattilaan syötettäessä myös tertiääri-ilmaksi, mutta sitä ei tarvinnut huomioida, koska ilman virtausmittaus on ennen haarautumiskohtaa. Ulos tulevan ainevirtauksen oletettiin koostuvan savukaasuista, pohjatuhkasta ja lentotuhkasta. Kuvassa 22. on massataseessa huomioitua ainevirrat. Laskuissa jätetään huomioimatta kattilaan määräajoin syötettävä ja sieltä poistettava leijukerroshiekka.



Kuva 22. Massataselaskennassa huomioitua ainevirrat

Kattilaan syötettävä primääri-ilma ja sekundääri-ilma otetaan kattilahuoneen yläosasta kattilahuoneen lämpötilassa. Primääri-ilma syötetään leijukerroksen päälle ja sen alle leijutusilmana yhdessä kiertokaasun kanssa. Kiertokaasu otetaan savukaasuista savukaasupuhaltimen jälkeen. Laitokselle ei mitata kiertokaasun lämpötilaa, joten se oletettiin olevan sama kuin leijutusilman lämpötila. Sekundääri-ilma syötetään kahdessa osassa leijupedin yläpuolelle. Laitoksen ilma- ja kiertokaasuvirtausmittarit ilmoittavat virtausluke-
mat normaalitilassa (273,15 K ja 1,01325 bar). Normaalitilassa voidaan ilma ja kiertokaasu olettaa ideaalikaasuksi, jolloin niiden moolivirta voidaan laskea kaavalla (51)

$$\dot{n}_n = \frac{\dot{V}_n}{V_m}, \quad (51)$$

jossa \dot{n}_n on moolivirta normaalitilassa [moln/s], \dot{V}_n on tilavuusvirta normaalitilassa [m³n/s] ja V_m on ideaalikaasun moolitilavuus normaalitilassa 0,002241 [m³/mol]. Todellisen tilanteen moolivirran voi määrittää normaalitilan moolivirrasta kaavalla (52)

$$\dot{n} = \dot{n}_n \cdot \frac{273,15+T}{273,15}, \quad (52)$$

jossa \dot{n} on moolivirta todellisessa tilanteessa [mol/s] ja T on lämpötila tositilanteessa [°C]. Paineen oletetaan olevan kattilaan syötettäessä normaalitilan ilmanpaineen 1,01325 bar verran.

Koekattilan polttoaineensyöttöä säädetään primääri-ilman, sekundääri-ilman ja kiertokaasun sisältämän ilman syötön perusteella. Koska kattilan syötettyä polttoaineen määrä ei selvitetty koepolton aikana, se laskettiin ilmansyötön perusteella. Mitatun kiertokaasuvirran sisältämän ilman moolivirta voidaan aluksi määrittää savukaasuanalyysin ja kiertokaasun virtausmittauksen perusteella kaavalla (53)

$$\dot{n}_{ilma/kiertokaasu} = \frac{n_{O_2,sk} + n_{N_2,ilma} + n_{H_2O,ilma}}{n_{sk}} \cdot \dot{n}_{kiertokaasu}, \quad (53)$$

jossa $\dot{n}_{ilma/kiertokaasu}$ on kiertokaasun sisältämän ilman moolivirta [mol/s] ja $\dot{n}_{kiertokaasu}$ on mitattu kiertokaasun moolivirta [mol/s] muutettuna leijutusilman lämpötilaan. Kaavassa (53) on osoittajassa savukaasujen sisältämän kostean ilman kokonaismäärä, joka saadaan kappaleessa 5.3.1 mainitun iteroinnin tuloksena. Ilman hapestaa päätyy savukaasuihin kaavan (39) mukainen määrä. Kostean ilman tyyppi ja vesi päätyvät suoraan savukaasuihin.

Kun kaikki kattilaan sisään menevät ilmavirrat tunnetaan, polttoaineen massavirta voidaan niiden perusteella laskea kaavalla (54).

$$\dot{m}_{pa} = \frac{(\dot{n}_{primääri} + \dot{n}_{sekundääri} + \dot{n}_{ilma/kiertokaasu})}{(n_{O_2,ilma} + n_{N_2,ilma} + n_{H_2O,ilma})} \quad (54)$$

Kaavassa (54) \dot{m}_{pa} on polttoaineen massavirta [kgpa/s], $\dot{n}_{primääri}$ on mitattu primääri-ilman ja $\dot{n}_{sekundääri}$ on mitattu sekundääri-ilman moolivirta [mol/s] muutettuna kattila-huoneen lämpötilaan. Kaavan nimittäjässä on ilmakerroin huomioiden yhtä polttoaineki-loa kohden tarvittava kostean ilman ainemäärä. Palamiseen tarvittavan kostean ilman ai-nemäärä voidaan laskea kappaleessa 5.3.1 esitetyllä tavalla.

Määritetty polttoaineen massavirta voidaan tarkistaa esimerkiksi laitoksen ympäristölu-vassa mainitusta vuosittaisesta polttoaineen määrästä. Massavirtaa voidaan tarkastella myös laskemalla sen avulla kattilan polttoaineteho ja vertaamalla sitä kattilan nimelliste-hoon. Laskuissa oletetaan, että polttoaineseos syötetään kattilaan referenssilämpötilassa 25 °C, jolloin sillä ei ole tuntuva lämpöä, vaan pelkästään kemiallista palamisenergiaa. Seoksen oletetaan olevan kattilaan syötettäessä saapumistilassa, jolloin sen polttoaine-teho voidaan laskea saapumiskosteuden tehollisen lämpöarvon avulla kaavalla (55)

$$\phi_{Polttoaine} = \dot{m}_{pa} \cdot q_{iw}, \quad (55)$$

jossa $\phi_{Polttoaine}$ on polttoaineen lämpöteho [J/s].

savukaasujen ulos tuleva massavirta voidaan määrittää savukaasuanalyysin ja polttoai-neen massavirran avulla kaavalla (56)

$$\dot{m}_{sk} = \dot{m}_{pa} \cdot m_{sk}, \quad (56)$$

jossa \dot{m}_{sk} on savukaasujen massavirta [kg/s]. Savukaasujen massavirta voidaan määrittää myös ekonomaiserin energiataseesta kaavalla (57), kun tunnetaan savukaasujen ja syöt-töveden lämpötilat ennen ja jälkeen ekonomaiserin.

$$\dot{m}_{sk} = \frac{\dot{m}_{sv} c_{p,sv} (T_{2,sv} - T_{1,sv})}{c_{p,sk} (T_{1,sk} - T_{2,sk})} \quad (57)$$

Kaavassa (57) \dot{m}_{sv} on syöttöveden massavirta [kg/s], $c_{p,sv}$ syöttöveden ominaislämpö-kapasiteetti ekonomaiserin keskilämpötilassa [J/kgK], $T_{2,sv}$ on syöttöveden lämpötila ekonomaiserin jälkeen [K], $T_{1,sv}$ on syöttöveden lämpötila ennen ekonomaiseria [K], $c_{p,sk}$ on savukaasujen ominaislämpökapasiteetti ekonomaiserin keskilämpötilassa [J/kgK], $T_{1,sk}$ on savukaasujen lämpötila ennen ekonomaiseria [K] ja $T_{2,sk}$ on savukaasu-jen lämpötila ekonomaiserin jälkeen [K]. Savukaasujen ominaislämpökapasiteetti laske-taan sen komponenttien ominaislämpökapasiteettien painotettuna keskiarvona kaavan (58) mukaan.

$$c_{p,sk} = \sum y_i \cdot c_{p,i} \left(\frac{T_{1,sk} + T_{2,sk}}{2} \right), \quad (58)$$

jossa, y_i tarkoittaa yksittäisen savukaasun mooliosuutta ja $c_{p,i}$ yksittäisen savukaasun ominaislämpökapasiteettia [J/kgK] ekonomaiserin keskilämpötilassa. Yksittäisen savu-

kaasun ominaislämpökapasiteetti voidaan määrittää samalla tavalla kuin sen tuntuva entalpia. Ekonomaiseriin sisään menevä syöttövesi voidaan olettaa kylläiseksi vedeksi, joten sen ominaislämpökapasiteetin pystyy määrittämään ekonomaiserin keskilämpötilassa X Steam Tablesin funktion avulla.

Koepoltossa mitattu savukaasuvirta kirjattiin mittaustuloksiin tilavuusvirtana. Savukaasujen massavirta voidaan muuttaa tilavuusvirraksi jakamalla se savukaasukomponenttien tiheyksien painotettuna keskiarvona kaavan (59) mukaan.

$$\dot{V}_{sk} = \frac{\dot{m}_{sk}}{\sum y_i \rho_i} \quad (59)$$

Kaavassa (59) \dot{V}_{sk} on savukaasun tilavuusvirta tosilassa [m^3/s] ja ρ_i on yksittäisen savukaasun tiheys [kg/m^3] mittauspisteen lämpötilassa. Tilavuusvirrasta voidaan edelleen laskea virtausnopeus, jakamalla se savukaasukanavan poikkipinta-alalla.

Koepolton mittausjaksojen aikana ei määritetty kattilaan syötetyn leijukerroshiekan määrää eikä kattilasta poistuvaa pohja- tai lentotuhkavirtaa. Ulos tulevan lentotuhkan, pohjatuhkan ja leijukerroshiekan massavirrat määritettiin sen takia laitoksen ympäristölupapäätöksessä mainittujen vuosittaisten määrien ja vuoden 2017 käyttöajan (7951 h) perusteella. Lentotuhkaa syntyy maksimissaan 400 t/a ja pohjatuhkaa sekä leijukerroshiekkaa yhteensä 800 t/a.

Raskasmetallien sisään menevät massavirrat määritettiin laskennallisten polttoaineseosten massavirtojen sekä mitattujen polttoaineseosten raskasmetallipitoisuuksien perusteella. Ulostulevat massavirrat määritettiin laskennallisten savukaasujen tilavuusvirtojen ja mitattujen savukaasujen raskasmetallipitoisuuksien perusteella.

6. SAVUKAASUPÄÄSTÖJEN JA MASSATASEIDEN LASKENTA

Päästö- ja taselaskenta suoritettiin kappaleessa 5.3 esitetyillä menetelmillä. Laskuissa jouduttiin yleisesti käyttämään paljon oletuksia ja yksinkertaistuksia, jotka vaikuttavat merkittävästi laskennan tuloksiin. Tässä kappaleessa on käsitelty laskennan vaiheet ja tulokset. Tulokset on esitelty ensimmäisen mittausjakson ja toisen mittausjakson savukaasupäästöjen sekä massataseiden osalta. Kappaleessa on esitelty myös suolikuoripitoisuuden herkkyysanalyysin ja raskasmetallitaseiden tulokset.

6.1 Mittausjaksojen savukaasupäästöt

Savukaasupäästöt mittausjaksojen aikana laskettiin kappaleessa 5.3.1 esitetyillä menetelmillä. Kaikki päästölaskut suoritettiin samalla Excel-laskentapohjalla, muuttamalla polttoainesyötettä ja prosessiparametreja. Herkkyysanalyysissä suolikuoripitoisuutta muutettiin asteittain. Siinä polttoilman määrä asetettiin aina aluksi stökiometriseksi, minkä jälkeen se iteroitiin vastamaan ensimmäisessä mittausjaksossa mitattua jäännöshapen pitoisuutta.

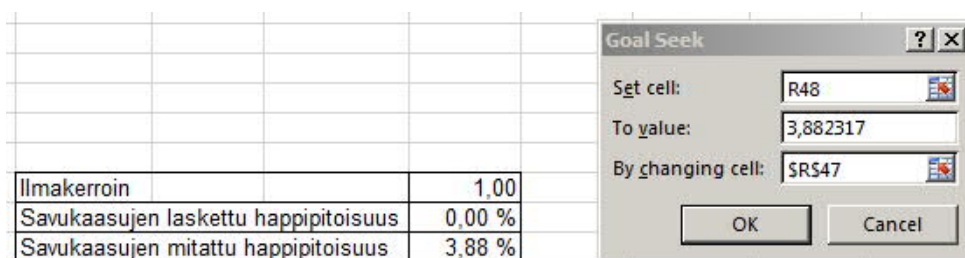
6.1.1 Ensimmäisen mittausjakson savukaasupäästöt

Ensimmäisen mittausjakson polttoaineseos S/BIO sisälsi noin 5 m-% keinosuolikuorta, 14 m-% metsätähdehaketta, 19 m-% kuusen kuorta, 21 m-% rankahaketta ja 41 m-% kierätyspuuta. Savukaasulaskuissa seoksen alkuainekoostumuksena käytettiin taulukon 7. polttoaineanalyysin mukaista alkuainekoostumusta ja kosteutta. Tuhkapitoisuudeksi valittiin polttoaineanalyysistä pitoisuus lämpötilassa 815 °C, koska se oli lähempänä koe-polttolaitoksen kattilan tulipesän keskilämpötilaa. Savukaasuanalyysi suoritettiin kilolle polttoainetta, jolloin polttoaineen kuiva-aineen määräksi saatiin kaavalla 0,57 kg/kgpa ja kosteudeksi saatiin 0,43 kg/kgpa. Koepolton 1. mittausjakson aikana ulkolämpötila oli keskimäärin 1,99 °C ja ilman suhteellinen kosteus oli 94,68 %. Taulukossa 9. on suhteellisen kosteuden ja lämpötilan avulla laskettu vesihöyryn ja kuivan polttoilman moolisuhde.

Taulukko 9. *Vesihöyryn ja kuivan polttoilman moolisuhde ensimmäisen mittausjakson aikana*

Ilman suhteellinen kosteus	94,68 %
Kostean polttoilman kokonaispaine	1,013 bar
Kylläisen vesihöyryn paine (T = 1,99 °C)	0,0071 bar
Vesihöyryn osapaine	0,0067 bar
Vesihöyryn mooliosuus kosteassa polttoilmassa	0,0066
Vesihöyryn ja kuivan polttoilman moolisuhde	0,0066

Kuten aiemmin mainittiin, polttoaineen savukaasukoostumus laskettiin ensin ilmakertoimella 1. Sen jälkeen oikea ilmakerroin määritettiin iteratiivisesti hakemalla savukaasujen happipitoisuudeksi mitattu jäännöshappi pitoisuus 3,88 v-% kuvan 23. mukaan.



Kuva 23. Ilmakertoimen määrittäminen Goal Seek -toiminnolla

Taulukossa 10. on iteroinnin tuloksena saadut kattilaan sisään menevät polttoaine- ja ilmavirratt sekä ulostuleva savukaasuvirta yhtä polttoainekiloa kohden. Taulukossa myös iteroitu savukaasujen happipitoisuus ja ilmakerroin.

Taulukko 10. Ensimmäisen mittausjakson savukaasuanalyysi

Polttoaine ja ilma sisään:			Savukaasut ja tuhka ulos:			
	(mol/kgpa)	(g/kgpa)		(mol/kgpa)	(vol-%)	(g/kgpa)
C_{pa}	23,88	286,84	CO_{2,sk}	23,88	12,04	1051
H_{pa}	34,38	34,65	H₂O_{sk}	42,21	21,29	760,48
N_{pa}	0,14	1,99	O_{2,sk}	7,63	3,85	244,05
S_{pa}	0,0071	0,23	N_{2,sk}	124,58	62,82	3489,88
O_{pa}	14,17	226,69	SO_{2,sk}	0,0071	0,0036	0,45
Tuhka		17,61	Yhteensä	198,31	100,00	5545,86
H₂O_{pa}	23,98	432,00	Tuhka			17,61
O_{2st}	25,398	812,69				
O_{2ilma}	33,03	1056,74				
N_{2ilma}	124,51	3487,89	Ilmakerroin			1,30
H₂O_{ilma}	1,05	18,83	Savukaasujen laskettu happipitoisuus			3,85 %
Yhteensä	255,13	5563,47	Savukaasun mitattu O₂-pitoisuus			3,88 %

Ilmakertoimeksi saatiin noin 1,30 ja savukaasujen massavirraksi noin 5,5 kg/kgpa. Taulukon 10. arvoja hyödynnettiin ensimmäisen mittausjakson massataseessa.

6.1.2 Toisen mittausjakson savukaasupäästöt

Toisen mittausjakson polttoaineseos BIO sisälsi noin 43 m-% rankahaketta, 19 m-% kuusen kuorta ja 38 m-% kierrätyspuuta. Laskuissa käytettiin rankahakkeelle, kuusen kuorille sekä kierrätyspuulle kirjallisuudesta löydettyjä kuiva-ainekoostumuksia. BIO:n kuiva-ainekoostumus laskettiin polttoainelaatujen syöttösuhteilla painotettuna keskiarvona ja kosteus otettiin suoraan polttoaineanalyysistä. Taulukossa 11. on esitettynä kirjallisuudesta löydetty polttoainekoostumukset eri polttoainelaaduille sekä niiden perusteella laskettu BIO:n koostumus.

Taulukko 11. Polttoaineiden ja BIO:n kuiva-ainekoostumukset sekä kosteuksien kuukauden keskiarvot (Moilanen 2006; Alakangas & Wiik 2008)

Ominaisuus	Rankahake, mänty	Kuusen kuori	Kierrätyspuu	BIO
Syöttösuhde %	43,00	19,00	38,00	100,00
C (% d)	51,80	49,90	50,70	51,02
H (% d)	6,10	5,90	6,15	6,08
N (% d)	0,30	0,40	0,625	0,44
S (% d)	0,010	0,030	0,050	0,03
O (% d)	41,19	41,47	40,125	40,84
Tuhka (% d)	0,60	2,30	2,35	1,59
Kosteus %				36,80

Toisen mittausjakson aikana ulkoilman keskilämpötila oli 3,84 °C ja suhteellinen kosteus 87,05 %. Kun nyt laskettiin ilman kosteus samalla tavalla, kuin ensimmäisessä mittausjaksossa, vesihöyryn ja kuiva polttoilman moolisuhteeksi saatiin 0,00696. Myös toisen mittausjakson laskuissa käytettiin yhden kilon polttoainesyötettä, jolloin kuiva-ainetta oli 0,63 kg/kgpa ja kosteutta 0,37 kg/kgpa. Toisen mittausjakson aikana jäännöshapen pitoisuus savukaasuissa oli keskimäärin 3,81 v-%. Taulukossa 12. on iteroinnin tuloksena saadut toisen mittausjakson polttoaine, ilma ja savukaasuvirrat.

Taulukko 12. Toisen mittausjakson savukaasuanalyysi

Polttoaine ja ilma sisään:			Savukaasut ja tuhka ulos:			
	(mol/kgpa)	(g/kgpa)		(mol/kgpa)	(vol-%)	(g/kgpa)
C_{pa}	26,85	322,45	CO_{2,sk}	26,85	12,63	1181,49
H_{pa}	38,13	38,43	H₂O_{sk}	40,70	19,14	733,19
N_{pa}	0,20	2,80	O_{2,sk}	8,01	3,77	256,29
S_{pa}	0,0057	0,18	N_{2,sk}	137,06	64,46	3839,54
O_{pa}	16,13	258,10	SO_{2,sk}	0,0057	0,0027	0,37
Tuhka		10,04	Yhteensä	212,62	100,00	6010,87
H₂O_{pa}	20,43	368,00	Tuhka			10,04
O_{2st}	28,32	906,14				
O_{2ilma}	36,33	1162,44				
N_{2ilma}	136,96	3836,75	Ilmakerroin			1,28
H₂O_{ilma}	1,21	21,73	Savukaasujen laskettu happipitoisuus			3,77 %
Yhteensä	276,23	6020,91	Savukaasun mitattu O₂-pitoisuus			3,81 %

Iteroimalla happipitoisuus, saatiin 2. mittausjakson ilmakertoimen arvoksi noin 1,28. Savukaasun määräksi saatiin noin 6,0 kg/kgpa. Taulukon 12. arvoja hyödynnettiin toisen mittausjakson massataseessa.

6.1.3 Herkkyysanalyysi keinosuolikuoripitoisuudelle

Ensimmäisen mittausjakson polttoaineseoksessa S/BIO keinosuolikuorta oli koepolttoluvassa määritelty maksimimäärä noin 5 m-% seoksen kokonaismassasta. Koska keinosuolikuorta ei voinut koepolttoluvan puitteissa olla suurempaa konsentraatiota, suoritettiin sen pitoisuuden muutokselle herkkyysanalyysi. Analyysissä tarkasteltiin keinosuoli-

kuoripitoisuuksien 5 m-%, 20 m-%, 30 m-%, 40 m-% ja 50 m-% vaikutusta polton savukaasupäästöihin, polttoaineseoksen lämpöarvoon ja palamisen adiabaattiseen lämpötilaan. Herkkyysanalyysi suoritettiin niin, että S/BIO:n sisältämien puupolttoaineiden syötösuhteet pidettiin vakiona ja keinosuolikuoren osuutta lisättiin asteittain. Seoksen koostumus laskettiin syötösuhteiden painotettuna keskiarvona. Analyysissä pidettiin samat palamisolosuhteet kuin 1. mittausjaksossa. Laskuissa keinosuolikuoren kuiva-ainekoostumus ja kosteus otettiin suoraan sen polttoaineanalyysistä. Metsätähdehakeen, rankahakeen ja kuusen kuoren kuiva-ainekoostumuksena käytettiin (Moilanen 2006) tekemässä tutkimuksessa kyseisille polttoaineille taulukoituja arvoja. Kierrätyspuun kuiva-ainekoostumus on laskettu keskiarvona (Alakangas & Wiik 2008) valmistamassa raportissa esitetyistä kierrätyspuun koostumuksista. Polttoaineseoksen puuperäisten biomassojen kosteudet määritettiin koepolttokauden polttoainetoimitusten kosteuksien painotettuna keskiarvona. Taulukossa 13. on esitettynä herkkyysanalyysissä käytetyt polttoainekoostumukset.

Taulukko 13. Herkkyysanalyysissä käytetyt polttoainekoostumukset (Moilanen 2006; Alakangas & Wiik 2008)

Ominaisuus	Keinosuolikuori	Metsätähdehake, mänty	Kuusen kuori	Rankahake, mänty	Kierrätyspuu
C (m-% k.a.)	43,40	51,30	49,90	51,80	50,70
H (m-% k.a.)	6,90	6,10	5,90	6,10	6,15
N (m-% k.a.)	0,10	0,40	0,40	0,30	0,63
S (m-% k.a.)	0,08	0,02	0,03	0,01	0,050
O (m-% k.a.)	49,15	40,88	41,47	41,19	40,16
Tuhka (m-% k.a.)	0,37	1,30	2,30	0,60	2,35
Kosteus %	13,70	37,85	69,57	40,38	34,83

Seoksessa S/BIO keinosuolikuorta oli 5 m-%, jolloin muun polttoaineen koostumus voitiin määrittää jakamalla kunkin polttoaineen osuus seoksen kokonaismassasta luvulla 0,95. S/BIO:n suolikuorettomaksi koostumukseksi saatiin: 15 m-% metsätähdehake, 20 m-% kuusen kuori, 22 m-% rankahake ja 43 m-% kierrätyspuu. Keinosuolikuoripitoisuutta muuttamalla saatiin taulukon 14. mukaiset koostumukset polttoaineseoksille. Herkkyysanalyysissä oletettiin, että suolikuoren K, Na, F ja Cl päätyvät tuhkaan.

Taulukko 14. polttoaineseoksen koostumus eri keinosuolikuoripitoisuuksilla

Keinosuolikuori (m-%)	5,00	20,00	30,00	40,00	50,00
C (m-% k.a.)	50,50	49,38	48,63	47,88	47,14
H (m-% k.a.)	6,12	6,25	6,33	6,41	6,49
N (m-% k.a.)	0,46	0,40	0,36	0,33	0,29
S (m-% k.a.)	0,06	0,04	0,05	0,05	0,06
O (m-% k.a.)	41,16	42,42	43,26	44,11	44,95
Tuhka (m-% k.a.)	1,73	1,51	1,37	1,23	1,08
Kosteus %	41,96	37,50	34,53	31,55	28,58

Taulukon 14. koostumuksilla laskettiin kappaleessa 5.3.1 esitetyillä menetelmillä polttoaineseokselle S/BIO savukaasujen koostumus, tuhkapitoisuus, ilmakerroin ja lämpöarvo. Adiabaattinen palamislämpötila laskettiin sillä perusteella, että kaikki polttoaineen palamisenergiasta muuttuu savukaasujen lämpöenergiaksi. Adiabaattinen lämpötila haettiin iteratiivisesti niin, että kaava (60) pitää paikkansa. Tulokset ovat esitettynä taulukossa 15.

$$q_{iw} = m_{sk} \cdot h_{mt,sk}(T_{ad}) \quad (60)$$

Kaavassa $h_{mt,sk}$ on savukaasujen tuntuva entalpia [kJ/kg] adiabaattisessa lämpötilassa T_{ad} [K]. Savukaasujen tuntuva entalpia laskettiin yksittäisten savukaasujen entalpioiden painotettuna keskiarvona. Savukaasun entalpia voidaan laskea taulukoiduista entalpioista, luomalla niistä kuvaaja ja määrittämällä funktio, joka laskee entalpian kuvaajan polynomisovitteesta. Lämpöarvo määritettiin saapumiskosteudessa kaavan (60) mukaan.

Taulukko 15. Savukaasujen koostumus eri keinosuolikuoripitoisuuksilla

Keinosuolikuori (m-%)	5,00	20,00	30,00	40,00	50,00
CO ₂ (v-%)	12,18	12,40	12,53	12,65	12,76
H ₂ O (v-%)	20,98	19,95	19,34	18,77	18,26
O ₂ (v-%)	3,84	3,84	3,84	3,84	3,84
N ₂ (v-%)	62,99	63,81	64,29	64,732	65,13
SO ₂ (v-%)	0,0032	0,0040	0,0046	0,0051	0,0058
Tuhka (g/kgpa)	10,02	9,45	8,96	8,39	7,73
Ilmakerroin	1,2986	1,2937	1,2909	1,2883	1,2861
q _{iw} (kJ/kg)	9,12	9,69	10,04	10,39	10,70
T _{ad} (°C)	1224,75	1257,77	1277,22	1294,82	1309,03

Herkkyysanalyysi on hyvin karkea arvio keinosuolikuoren pitoisuuden vaikutuksesta päästöihin. Todellisuudessa sen lisäys voi vaikuttaa palamisprosessin käytännön toteutumiseen ja sitä kautta myös savukaasupäästöihin. Lisäksi analyysi edustaa vain savukaasujen hetkellistä koostumusta, eikä ota huomioon keinosuolikuoren pitkäkestoisia vaikutuksia.

6.2 Mittausjaksojen massataseet

Massataseet laskettiin mitattujen ilma- ja kiertokaasuvirtojen perusteella kappaleessa 5.3.2 esitetyillä menetelmillä. Koska koepolton aikana ei määritetty kattilaan syötettyä polttoainevirtaa, myös sen massavirta määritettiin ilmansyötön perusteella. Savukaasupäästöjen laskennasta selvitettiin polttoainekiloa kohti muodostuvan savukaasun määrä. Kun kattilaan syötetystä ilmamäärästä laskettiin polttoaineen massavirta, voitiin määrittää myös ulos tulevan savukaasun määrä. Polttoaineen ja savukaasun massavirtojen avulla laskettiin myös raskasmetallien massavirrat.

6.2.1 Kattilan kokonaismassatase

Muuttaessa ilmavirtoja tositilaan käytettiin niille kattilahuoneen lämpötila, joka oli 1. mittausjakson aikana noin 30,78 °C ja 2. mittausjakson aikana noin 33,43 °C. Kiertokaasun lämpötilana käytettiin leijutusilman lämpötilaa, joka oli mittausjaksoissa 123,12 °C ja 123,16 °C. Kaavan (54) perusteella mittausjaksojen massavirroiksi saatiin:

$$1. \text{ mittausjakso: } \dot{m}_{pa} = \frac{(127,12+156,84+69,88)\text{mol/s}}{(33,01+124,44+1,04)\text{mol/kgpa}} = 2,21\text{kgpa/s}$$

$$2. \text{ mittausjakso: } \dot{m}_{pa} = \frac{(111,05+127,39+69,87)\text{mol/s}}{(36,33+136,96+1,21)\text{mol/kgpa}} = 1,77\text{kgpa/s}.$$

Edellä esitetyissä laskentakaavoissa on osoittajissa taulukon 8. mukaiset mittausjaksojen mitatut ilmavirrat muutettuna moolivirroiksi. Nimittäjissä on taas taulukon 10. ja 12. savukaasuanalyysien mukaiset polttoainekiloa kohti tarvittavat kostean ilman ainemäärät. Polttoaineen massavirtojen perusteella kaavalla (55) saatiin mittausjaksojen polttoainete-hoiksi 20,22 MW ja 18,10 MW. Tehojen perusteella massavirrat ovat oikeaa kokoluokkaa huomioiden kattilan nimellisteho 18 MW, ympäristöluvassa mainittu polttoainete-ho 20,7 MW. Ympäristöluvassa on arvioitu myös kattilan vuosittainen polttoaineenkulutus, jonka perusteella polttoaineen massavirta olisi keskimäärin noin 2,25 kgpa/s.

Polttoaineen massavirran avulla laskettiin savukaasujen massavirta kaavalla (56). Massa-virran laskennassa päädyttiin käyttämään tätä menetelmää, koska laskennan aikana huo-mattiin, että ekonomaiserin jälkeisessä syöttöveden lämpötilamittauksessa oli todennä-köisesti häiriö. Sen lisäksi kaavalla (57) laskiessa ulostuleva savukaasuvirta on riippuvai-nen savukaasuanalyysistä ja sisään tulevan virran laskennasta, eikä se ole vain erillinen määrittäminen. Mittausjaksojen savukaasujen massavirroiksi saatiin:

$$1. \text{ mittausjakso: } \dot{m}_{sk} = 2,21 \text{ kgpa/s} \cdot 5,54 \text{ kg/kgpa} = 12,27 \text{ kg/s}$$

$$2. \text{ mittausjakso: } \dot{m}_{sk} = 1,77 \text{ kgpa/s} \cdot 6,01 \text{ kg/kgpa} = 10,62 \text{ kg/s}.$$

Kaavalla (59) tilavuusvirroiksi tositilassa saatiin 15,37 m³/s ja 13,32 m³/s. Ekonomaiserin taseesta (57) savukaasujen massavirroiksi olisi saatu ensimmäisen mittausjakson aikana 17,56 kg/s ja toisen mittausjakson aikana 15,95 kg/s. Näiden perusteella polttoainete-hoiksi saataisiin 28,93 MW ja 29,92 MW. Nämä olisivat selvästi yli laitoksen arvioidun polttoainetehon.

Ympäristölupapäätöksen ja laitoksen käyttöajan perusteella molemmille mittausjaksoille laskettiin lentotuhkan määräksi 0,014 kg/s ja pohjatuhkan sekä leijukerroshiekkan yhteis-massavirraksi 0,028 kg/s. Kattilaan sisään menevää leijukerroshiekkaa ei huomioitu. Lei-jukerroshiekasta suurin osa poistuu kattilan pohjasuppiloista ja osa kulkeutuu savukaasu-jen mukana. Taulukossa 16. on laskennan tuloksena saadut massataseet mittausjaksoille.

Taulukko 16. Mittausjaksojen massataseet

Sisään:	1. mittausjakso	2. mittausjakso
Primääri-ilma (g/s)	3682,22	3216,55
Sekundääri-ilma (g/s)	4543,14	3689,91
Kiertokaasu (g/s)	2806,60	2863,49
Polttoaine (g/s)	2212,87	1766,87
Yhteensä (g/s)	13244,83	11536,82
Ulos:	1. mittausjakso	2. mittausjakso
Savukaasut (g/s)	12269,69	10620,41
Pohjatuhka + leijukerroshiekka (g/s)	27,95	27,95
Lentotuhka (g/s)	13,97	13,97
Yhteensä (g/s)	12323,63	10674,35
Sisään – ulos (g/s)	933,21 (7,05 %)*	874,48 (7,58 %)*

* Erotus prosentteina sisään tulevasta kokonaismassavirrasta

Taulukossa 16. on alimmalla rivillä sisään menevien ja ulos tulevien massavirtojen erotukset. Massavirta ei saatu laskennassa yhtä suuriksi, mikä johtuu pääasiassa arvioidusta tuhkevirrasta sekä sisään syötettävän leijukerroshiekan sivuuttamisesta.

6.2.2 Raskasmetallitase

Kummankin mittausjakson aikana syötetyistä polttoaineseoksista S/BIO ja BIO analysoitiin niiden sisältämät raskasmetallit Hg, Sb, As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni, Tl ja V. Mittausjaksojen aikana savukaasuista mitattiin kertaluonteisesti samat raskasmetallit lukuun ottamatta Talliumia (Tl), jonka sijasta savukaasuista mitattiin sinkin (Zn) pitoisuus. Laskuissa Tl ja Zn taseet jätettiin siis huomioimatta, koska niille ei ole mitattua pitoisuutta sisään menevässä ja ulos tulevassa ainevirrassa. Taulukossa 17. on esitettyinä polttoaineseosten ja savukaasujen sisältämät raskasmetallit mittausjaksojen aikana.

Taulukko 17. Koepolton polttoaineseosten ja savukaasujen raskasmetallipitoisuudet

	1. mittausjakso		2. mittausjakso	
	S/BIO (mg/kg k.a.)	Savukaasut (µg/m³n)	BIO (mg/kg k.a.)	Savukaasut (µg/m³n)
Hg	< 0,02	0,456	< 0,02	0,744
Sb	< 0,5	0,612	< 0,5	0,617
As	16	2,07	0,57	2,03
Cd	0,12	0,161	0,21	0,15
Co	< 0,5	0,0421	< 0,5	< 0,332
Cr	31	7,95	15	1,25
Cu	16	2,59	1,5	2,67
Pb	2,6	7,4	2	19,4
Mn	150	30,9	110	21,6
Ni	5,2	1,64	7,7	0,357
Tl	-	0,0727	-	0,0837
V	0,97	0,0957	< 0,5	0,11
Zn	58	-	53	-

Polttoaineanalyysissä määritellyt raskasmetallipitoisuudet on ilmoitettu yksikössä mg/kg, joten sisään menevät virrat saatiin yksikköön mg/s kertomalla syötetyn polttoaineseoksen kuiva-aineen massavirta raskasmetallin pitoisuudella. Kuiva-aineen massavirrat olivat 1,26 kg/s ja 1,12 kg/s. Savukaasuissa mitatut raskasmetallipitoisuudet on ilmoitettu tilavuusyksikköä kohden $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$, joten raskasmetallien massavirta yksikössä mg/s saatiin muuttamalla savukaasun tilavuusvirta ensin normaalitilan tilavuusvirraksi ja kertomalla se raskasmetallin pitoisuudella. Ensimmäisen ja toisen mittausjakson normaalitilan savukaasujen tilavuusvirroiksi saatiin:

$$1.\text{mittausjakso: } 15,37 \text{ m}^3\text{n/s} \div \frac{(273,15+149,94) \text{ K}}{273,15 \text{ K}} = 9,92 \text{ m}^3\text{n}$$

$$2.\text{mittausjakso: } 13,32 \text{ m}^3\text{n/s} \div \frac{(273,15+154,12) \text{ K}}{273,15 \text{ K}} = 8,51 \text{ m}^3\text{n}$$

Taulukossa 18. on esitetty polttoaineen mukana sisään menevät ja savukaasun mukana ulos tulevat raskasmetallien massavirrat. Taulukossa on laskettu myös sisään menevän ja ulos tulevan virran erotus.

Taulukko 18. Mittausjaksojen raskasmetallitaseet

	1. mittausjakso			2. mittausjakso		
	Sisään (mg/s)	Ulos (mg/s)	Sisään – ulos (mg/s)	Sisään (mg/s)	Ulos (mg/s)	Sisään – ulos
Hg	< 0,0251	0,0045	0,0206	< 0,0223	0,0063	0,0160
Sb	< 0,6287	0,0061	0,6226	< 0,5583	0,0053	0,5531
As	20,1178	0,0205	20,0973	0,6365	0,0173	0,6192
Cd	0,1509	0,0016	0,1493	0,2345	0,0013	0,2332
Co	< 0,6287	0,0004	0,6283	< 0,5583	< 0,0028	0,5555
Cr	38,9783	0,0789	38,8994	16,7499	0,0106	16,7393
Cu	20,1178	0,0257	20,0921	1,6750	0,0227	1,6523
Pb	3,2691	0,0734	3,1957	2,2333	0,1652	2,0682
Mn	188,6046	0,3066	188,2980	122,8326	0,1839	122,6487
Ni	6,5383	0,0163	6,5220	8,5983	0,0030	8,5952
Ti	-	0,0007	-	-	0,0007	-
V	< 1,2196	0,0009	1,2187	0,5583	0,0009	0,5574
Zn	72,9271	-	-	59,1830	-	-

Kuten taulukosta 18. voi huomata, raskasmetallit päätyvät pääasiassa tuhkaan. Koepoltossa tuhkaa tarkasteltiin vain ensimmäisenä mittausjakson aikana lentotuhkasta otetusta näytteestä, josta analysoitiin pääalkuaineet Al, Ca, Fe, K, Mg, P, Si ja Ti. Lentotuhkalle ei kuitenkaan suoritettu laskennallisesta tarkastelua.

7. MITTAUSTEN JA LASKENNAN TULOKSET SEKÄ NIIDEN VERTAILU

Keinosuolikuoren soveltuvuutta laitoksen polttoaineeksi voidaan tutkia vertailemalla sen poltossa muodostuneita savukaasupäästöjä laitoksen ympäristöluvassa ja Valtioneuvoston jätteenpolton asetuksessa 151/2013 mainittuihin raja-arvoihin. Savukaasupäästöjen lisäksi keinosuolikuoren palamisominaisuuksia voidaan arvioida työn teoriaosuudessa esitetyillä kuonaantumista, likaantumista, agglomeroitumista ja korroosiota ennakoivilla indikaattoreilla. Ensimmäisen mittausjakson keinosuolikuorta sisältäneelle polttoaineseokselle S/BIO ja toisen mittausjakson polttoaineseokselle BIO laskettiin teoreettiset savukaasupäästöt. Teoreettisia savukaasupäästöjä vertaamalla mitattuihin savukaasupäästöihin, voidaan arvioida mittauskampanjan onnistumista. Savukaasupäästöjen laskentaa varten luodulla Excel-laskentapohjalla suorettiin myös herkkyystarkastelu keinosuolikuoripitoisuuden kasvattamiselle polttoaineseoksessa S/BIO. Koepolton mittauksen onnistumista ja laskennan tarkkuutta tutkittiin myös massataseiden perusteella. Taseiden avulla voidaan tarkastella palamisprosessiin osallistuvien aineiden kulkeutumista taserajan yli sekä verrata ainevirtoja mittautuloksiin. Tuhkien koostumusta tarkasteltiin vain ensimmäisessä mittausjaksossa otetun lentotuhkanäytteen perusteella. Raskasmetallien päätymistä tuhkaan tai savukaasuihin voitiin jonkin verran tutkia polttoaineanalyysissä ja savukaasumittauksissa selvitettyillä pitoisuuksilla.

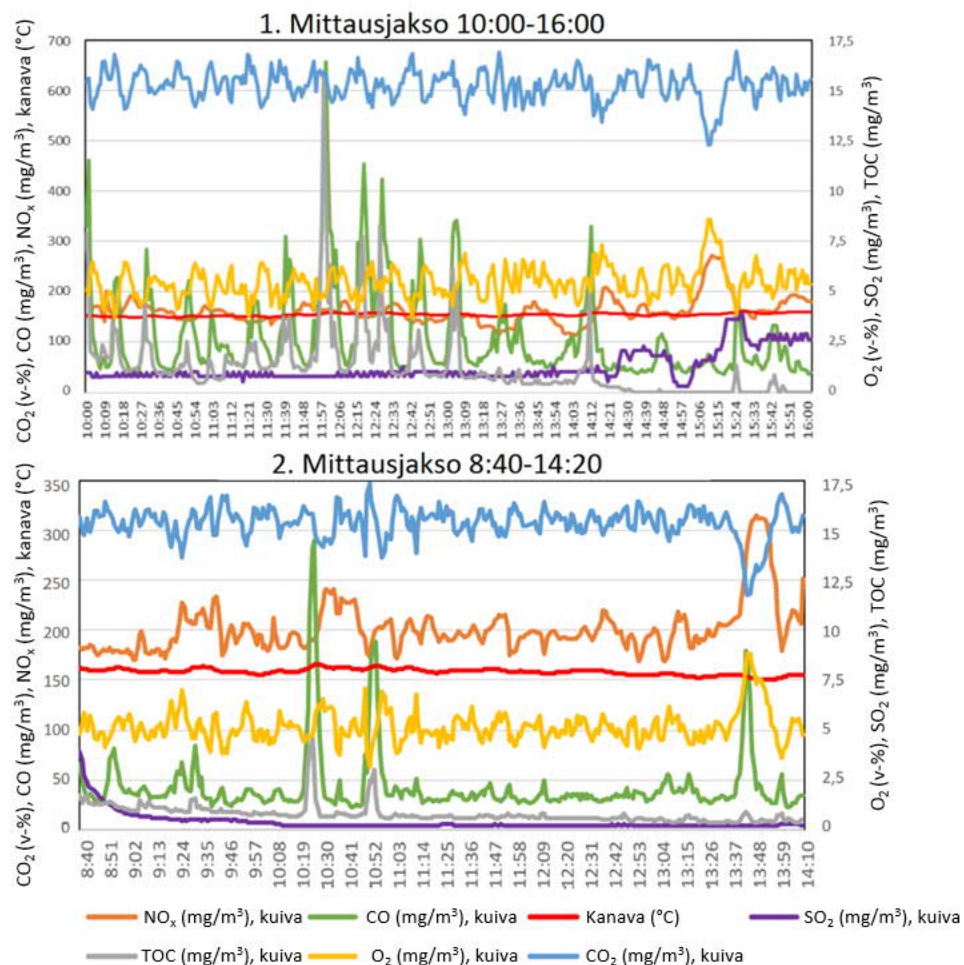
7.1 Keinosuolikuoren koepolton mittautulokset

Keinosuolikuoren koepoltossa mitattiin kaasumaisia ja kiinteitä päästöjä savukaasukanavan suoralta osuudelta sähkösuodattimen jälkeen. Mittausmenetelmät olivat samanlaiset kummankin mittausjakson aikana. Prosessiolosuhteet pyrittiin pitämään myös tasaisina ja mittausjaksojen kesken samanlaisina. Toisen mittausjakson aikana kattilaa ajettiin tosin kahdella eri tehotasolla, jotta mittauksia voitiin hyödyntää laitoksen määräaikaissäätömittauksena. Tehotason vaihtelu vaikutti todennäköisesti toisen mittausjakson mittautuloksiin. Tuloksiin vaikutti myös se, että keinosuolikuoren ohella koepoltossa käytetyn muun biopolttoaineseoksen koostumus ei ollut samanlainen kummankin mittausjakson aikana.

Ensimmäisen mittausjakson mittautuloksia vertailtiin jätteenpolttoasetukseen, koska keinosuolikuori on jätteeksi luokiteltu materiaali. Savukaasupäästöjen lisäksi verrattiin savukaasujen viipymäaika asetuksessa esitettyyn minimiarvoon. Tuloksia tarkasteltiin myös laitoksen ympäristöluvan näkökulmasta. Ympäristö luvassa on myös eritelty joitain raja-arvoja laitoksen tyypillisille päästöille. Mittautulokset perustuvat Ramboll Finland Oy:n mittausraporttiin, jonka tuloksia on myös työssä liitteenä. Lentotuhkan koostumus perustuu liitteenä olevaan lentotuhka-analyysiin.

7.1.1 Jatkuvatoimisesti mitatut savukaasupäästöt

Mittausjaksojen mittaustulokset erosivat jonkin verran toisistaan. Kuvassa 24. on esitettyä jatkuvatoimisesti mitatut savukaasupäästöt mittausjaksojen ajalta. Erot saattoivat johtua keinosuolikuoresta polttoaineseoksessa, mutta todennäköisempää on muun biomassan koostumuksen vaihtelu. Kuten taulukosta 6. voi huomata, polttoaineseosten normaalien biopolttoaineiden syöttösuhteet erosivat hyvin paljon toisistaan. Toisen mittausjakson aikana rankahakkeen määrä oli kaksinkertainen, eikä metsätähdehaketta poltettu ollenkaan. Kuusen kuoren ja kierrätyspuun syöttösuhteet pysyivät lähes samoina.



Kuva 24. Mittausraportissa esitetyt ensimmäisen ja toisen mittausjakson jatkuvatoimisesti mitattujen savukaasukomponenttien pitoisuudet

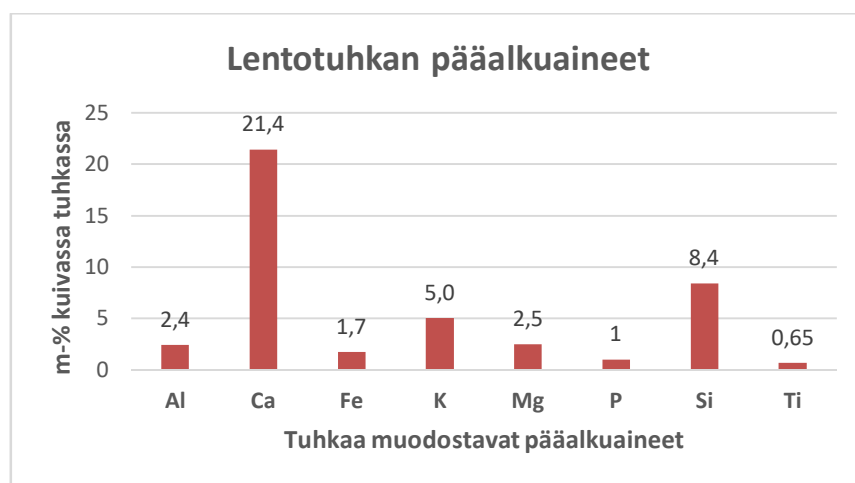
Kuvan 24. perusteella savukaasun hiilidioksidi- ja happipitoisuudet pysyivät melko tasaisina koepolton ajan. Rikkidioksidin pitoisuus savukaasuissa oli jonkin verran korkeampi 1. mittausjaksossa ja siihen voi olla syynä keinosuolikuoren keskimääräisesti korkeampi rikkipitoisuus verrattuna muihin biopolttoaineisiin. Suolikuoren osuus oli kuitenkin hyvin pieni seoksessa S/BIO, joten todennäköisesti jokin muu polttoaine on vaikuttanut SO₂-pitoisuuteen enemmän.

Ensimmäisenä päivänä noin 15:10 ja toisena päivänä 13:55 oli huomattavissa myös huiput O_2 -, NO_x - ja CO -pitoisuuksissa sekä nopea lasku CO_2 -pitoisuuksissa. Syynä voi olla hetkellisesti huonolaatuinen polttoaine, jossa palavan aineksen määrä on ollut pieni. Tästä johtuen palaminen on heikkoa ja CO_2 :n sijasta muodostuu CO :ta. Savukaasuihin päätyvä ylimääräinen O_2 aiheuttaa typen hapettumisen NO_x :ksi. Koepolton aikana on myös noin kello 11:57 ensimmäisessä ja 10:30 toisessa mittausjaksossa korkeat huiput CO :n ja TOC :n pitoisuuksissa. Tämä voi olla seurausta liian vähäisestä ilman syötöstä tai huonosta polttoaineesta ja ilman sekoittumisesta, koska TOC :n pitoisuus seuraa tarkasti CO :n pitoisuutta. Polttoaine voi olla hyvälaatuista, mutta sen täydelliseen palamiseen ei ole riittävästi happea, jolloin sen sisältämä hiili päätyy savukaasuihin. Myös hiilimonoksidin pitoisuus vaihteli ja oli keskimäärin korkeampi ensimmäisessä mittausjaksossa todennäköisesti sen takia, että S/BIO sisälsi 19 m-% hyvin huonolaatuista ja märkää kuusen kuorta.

Keinosuolikuoren määrä oli S/BIO:ssa hyvin pieni (noin 5 m-%), minkä takia sen vaikutus polton päästöihin oli myös vähäinen. Merkittävin vaikutus ensimmäisen mittausjakson vaihtelevaan savukaasukoostumukseen ja korkeaan CO -pitoisuuteen oli todennäköisesti heikkolaatuisella ja hyvin kostealla kuusen kuorella. Toisen mittausjakson polttoaineseoksessa BIO:ssa oli 43 m-% hyvin tasalaatuista rankahaketta, minkä takia myös polton savukaasupäästöjen pitoisuudet olivat tasaiset.

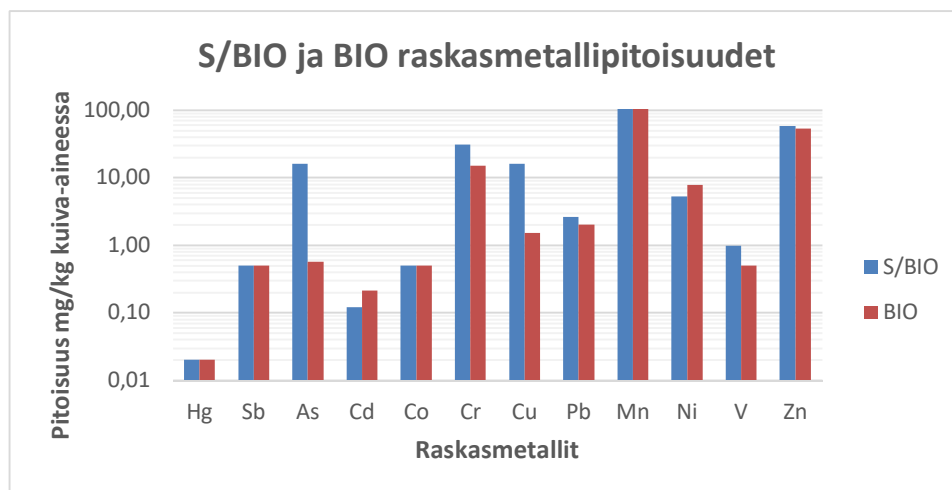
7.1.2 Lentotuhkan pääalkuaineiden sekä raskasmetallien pitoisuudet

Koepolton lentotuhkanäytteestä analysoitiin pääalkuaineet: Al, Ca, Fe, K, Mg, P, Si ja Ti, Polttoaineseoksista raskasmetallit: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, V ja Zn sekä savukaasuista muuten samat raskasmetallit kuin polttoaineista, mutta sinkin sijasta määritettiin tallium. Kuvassa 25. on esitettyä lentotuhkan alkuaineiden pitoisuudet, kuvassa 26. on esitettyä polttoaineseosten ja kuvassa 27. savukaasujen raskasmetallipitoisuudet.



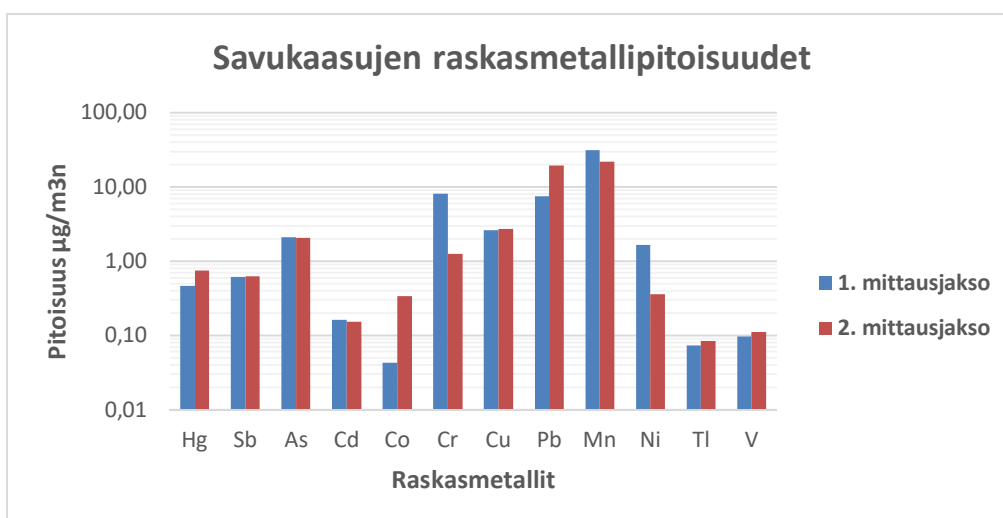
Kuva 25. Ensimmäisen mittausjakson lentotuhkan pääalkuaineiden pitoisuudet

Kuvan 25. mukaan lentotuhkan kalsiumpitoisuus oli korkea, mikä oli odotettavissa, koska suurin osa polttoaineesta on puuperäistä biomassaa. Likaantumisen ja kuonaantumisen kannalta ongelmallista kaliumia on melko vähän. Keinosuolikuoren vaikutuksen olisi todennäköisimmin havainnut natrium korkeasta pitoisuudesta, mutta sitä ei lentotuhkasta analysoitu.



Kuva 26. Polttoaineseosten raskasmetallipitoisuudet logaritmisella asteikolla

Kuvan 26. perusteella polttoaineseosten raskasmetallipitoisuudet olivat pääosin hyvin samankaltaiset. Merkittävimmät erot olivat arseenin, kuparin ja kromin pitoisuuksissa. S/BIO:ssa näiden pitoisuudet olivat 16 mg/kg, 16 mg/kg ja 31 mg/kg kuiva-aineessa, kun BIO:ssa pitoisuudet olivat 0,57 mg/kg, 1,5 mg/kg ja 15 mg/kg kuiva-aineessa. Erot johtuvat todennäköisesti kierrätyspuun laadunvaihtelusta, koska se voi vaihtelevissa määrin sisältää puun kyllästämiseen käytettyjä kupari-kromi-arseenisuoloja (Vesanto et al. 2007). Keinosuolikuorella ei pitäisi olla merkittävään vaikutusta raskasmetallien pitoisuuksiin, sillä se on hyvin puhdasta.



Kuva 27. Savukaasujen raskasmetallipitoisuudet logaritmisella asteikolla

Kuvan 27. perusteella raskasmetallipitoisuuksien eroavaisuudet tasoittuvat savukaasuissa. Eniten mittausjaksojen savukaasuissa eroavat koboltti, kromi ja nikkeli. Raskasmetallikoostumus muuttuu polttoaineseosten ja savukaasujen välillä, koska iso osa metalleista päättyy lentotuhkaan, joka erotetaan savukaasuista sähkösuodattimella.

7.1.3 Vertailu ympäristöluvan ja jätteenpolttoasetuksen raja-arvoihin

Jatkuvatoimisesti ja kertaluonteisesti mitatut savukaasut sekä kiinteät hiukkaspäästöt muutettiin normaalitilaan. Mitattuja pitoisuuksia ei redusoitu 11 % happipitoisuuteen, koska jäännöshappipitoisuus oli mittausjaksojen aikana alle hapen standardipitoisuuden 6 %. Taulukossa 19. on vertailtu koepolton mittausjaksojen savukaasupäästöjä sekä jätteenpolttoasetuksen mukaisia raja-arvoja. Raja-arvojen ylitykset ovat taulukossa alleviivattuna. Toisen mittausjakson pitoisuudet on ilmaistu kahden eri tehotason keskiarvona.

Taulukko 19. Mittausjaksojen savukaasupitoisuudet ja jätteenpolttoasetuksen raja-arvot savukaasuille

	1. Mittausjakso	2. Mittausjakso	Raja-arvo
Hiukkaset (mg/m ³ n)	5,2	1,75	10
TOC (mg/m ³ n)	2	2	10
HF (mg/m ³ n)	0,2	0,2	1
HCl (mg/m ³ n)	1,8	3,2	10
CO (mg/m ³ n)	<u>109</u>	43	50
SO ₂ (mg/m ³ n)	4	5,5	50
NO _x (mg/m ³ n)	161	206	400
PCDD/F (mg/m ³ n)	0,015	-	0,1
Cd + Tl (mg/m ³ n)	0,00023	0,00023	0,05
Hg (mg/m ³ n)	0,00046	0,00046	0,05
Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V (mg/m ³ n)	0,053	0,048	0,5

Mittausjaksojen välillä oli selkeä ero vain CO-pitoisuudessa, joka myös ylitti ensimmäisessä mittausjaksossa jätteenpolttoasetuksen raja-arvon. Kuten kappaleessa 7.1.1 mainittiin, korkea CO-pitoisuus johtuu todennäköisesti huonolaatuisesta ja hyvin kosteasta kuusen kuoresta polttoaineseoksessa S/BIO.

Laitoksen ympäristölupapäätöksessä on esitetty, että koekattilan savukaasujen hiukkaspitoisuus saa olla enintään 70 mg/m³n kuivissa savukaasuissa jäännöshapen standardipitoisuudella 6 %. Hiukkaspitoisuus oli ensimmäisen mittausjakson aikana 5,0 mg/m³n ja toisen mittausjakson aikana keskimäärin 1,65 mg/m³n, joten ne alittavat selvästi ympäristöluvassa esitetyn raja-arvon. Laitoksen ympäristöluvassa on mainittu myös, että kierrätyspuun on täytettävä vähintään B-luokan puujätteen vaatimukset, niin kuin ne on esitetty (Alakangas et al. 2014) valmistamassa raportissa käytöstä poistetun puun luokittelusta. Koska kierrätyspuu todennäköisimmin vaikuttaa polton haitallisiin päästöihin on

taulukossa 20. vertailtu polttoaineseosten raskasmetallipitoisuuksia B-luokan puujätteelle asetettuihin raja-arvoihin. Raja-arvojen ylitykset ovat taulukossa alleviivattuna.

Taulukko 20. Rikin, typen ja raskasmetallien pitoisuuksien vertailu B-luokan puujätteen raja-arvoihin (Alakangas et al. 2014)

Ominaisuus	Raja-arvo kuiva-aineessa	S/BIO	BIO
Rikki, S	≤ 0,2 p-%	0,04	-
Typpi, N	≤ 0,9 p-%	0,35	-
Kloori, Cl	≤ 0,1 p-%	-	-
Arseeni + kromi + kupari, As + Cr + Cu	≤ 70 mg/kg* (16 + 31 + 16) mg/kg	= 63 mg/kg	(0,57 + 15 + 1,5) mg/kg = 17,07 mg/kg
Kadmium, Cd	≤ 1 mg/kg	0,12 mg/kg	0,21 mg/kg
Elohopea, Hg	≤ 0,1 mg/kg	< 0,02 mg/kg	< 0,02 mg/kg
Lyijy, Pb	≤ 50 mg/kg	2,6 mg/kg	2,0 mg/kg
Sinkki, Zn	≤ 200 mg/kg	58 mg/kg	53 mg/kg

* Arseenipitoisuus ei saa ylittää 10 mg/kg, huomioiden mittaustarkkuus ± 30 %

Arseenipitoisuus oli polttoaineseoksessa S/BIO $16 \pm 4,8$ mg/kg (mittaustarkkuus ± 30 %). Mittaustarkkuus huomioiden, arseenipitoisuus siis ylitti sille erikseen määrätyn raja-arvon 10 mg/kg. Pitoisuudet ovat muuten kummassakin polttoaineseoksessa alle raja-arvojen. Kuten kappaleessa 5.2.1 on mainittu, raskasmetallinäytettä kerättiin koepolton aikana kolme, jokainen kestoltaan kaksi tuntia. S/BIO:n polton aikana näytettä kerättiin kerran kahden tunnin ajan, joten arseenipitoisuus on voinut olla vain hetkellisesti yli raja-arvon.

Kaikki mittaukset huomioiden keinosuolikuorella ei ollut havaittavaa vaikutusta polton päästöihin. Lisäksi lähes kaikki päästömittaukset alittivat niille jätteenpolttoasetuksessa ja ympäristöluvassa määritellyt raja-arvot. Keinosuolikuoren vaikutus jäi pieneksi, koska sitä oli polttoaineseoksessa todella vähän ja se on polttoaineena hyvin tasalaatuista sekä kuivaa. Todennäköisempää on se, että päästömittauksiin vaikutti eniten kierrätyspuun sisältämät mekaaniset ja kemialliset epäpuhtaudet sekä huonolaatuinen kuusen kuori.

7.2 Laskennalliset savukaasupäästöt

Savukaasujen tila ja koostumus määritettiin laskennallisesti polttoainekoostumuksen ja prosessiparametrien perusteella molemmille mittausjaksoille. Laskuissa käytettiin paljon oletuksia, mikä aiheutti epätarkkuutta teoreettisiin päästöihin. Mittaustulokset edustavat tarkemmin todellista tilannetta, mutta myös niissä on jonkin verran virhettä. Epävarmuus mittaustuloksissa aiheutuu mittalaitteiston ja mittaustapahtuman epätarkkuuksista. Mittausraportissa esitettyjen tulosten yhteydessä onkin ilmoitettu kunkin mittauksen näytteenotosta ja analyysistä johtuva epävarmuusväli. Savukaasupäästöjen perusteella suoritettiin herkkyystarkastelu, joka on hyvin karkea arvio siitä, kuinka keinosuolikuoren määrän kasvu voisi vaikuttaa savukaasupäästöihin. Laskenta ei ota kantaa siihen, miten keinosuolikuoren lisäys vaikuttaisi fyysiseen palamisprosessiin kattilassa.

7.2.1 Laskennallisten savukaasupäästöjen vertailu mittaustuloksiin

Ensimmäisen mittausjakson savukaasupäästöt laskettiin suoraan käytetyn polttoaineseoksen S/BIO polttoainekoostumuksesta. Toisen mittausjakson polttoaineseokselle BIO, käytettiin sen komponenttien (kuusen kuori, rankahake ja kierrätyspuu) kirjallisuudesta löytyviä keskimääräisiä koostumuksia. Kosteus otettiin suoraan BIO:n polttoaineanalyysistä. Taulukossa 21. on esitetty ensimmäisen mittausjakson ja taulukossa 22. toisen mittausjakson savukaasun tila mittauspisteessä verrattuna mittaustuloksiin.

Taulukko 21. Ensimmäisessä mittausjaksossa mitattujen ja teoreettisesti laskettujen savukaasuominaisuuksien vertailu

	Mittaustulos	Laskettu	Ero (%)
Savukaasujen lämpötila (°C)	154,00 ± 4,00	149,94*	-2,63
Kosteus (v-%)	19,50 ± 1,20	21,30	+9,21
Virtausnopeus kanavassa (m/s)	8,40 ± 1,90	7,64	-9,01
Tilavuusvirta (m³/s, tositila)	16,90 ± 3,90	15,37	-9,07
Tilavuusvirta (m³n/s, kostea)	10,80 ± 2,50	9,92	-8,14
Tilavuusvirta (m³n/s, kuiva)	8,70 ± 2,00	7,81	-10,25
Tilavuusvirta (m³n/h, kuiva)	31 250 ± 7 260	28110	-10,05

* Koelaitoksen kiinteä lämpötilamittaus

Kuten taulukosta 21. voi huomata, mitatut ja lasketut arvot ovat melko lähellä toisiaan. Savukaasujen lämpötilaa ei laskettu, vaan se määritettiin suoraan koelaitoksen kiinteän lämpötilamittauksen keskiarvona mittausjakson ajalta. Virhemarginaali huomioiden lämpötilamittaus on onnistunut melko tarkasti. Laskettu savukaasujen kosteus oli jonkin verran suurempi kuin mitattu kosteus. Ero voi johtua siitä, että laskettu arvo kuvaa savukaasujen koostumusta välittömästi palamisreaktion jälkeen ja mitattu arvo koostumusta vasta sähkösuodattimen jälkeen tai siitä, että teoreettisessa savukaasukoostumuksessa on oletettu kaiken polttoaineen vedyn reagoineen hapen kanssa. Ilman kosteus on voinut olla myös todellisuudessa pienempi kuin laskuissa arvioitu kosteus. Savukaasun tilavuusvirta ja virtausnopeus osuivat melko tarkasti mitatun tilavuusvirran virhemarginaaliin.

Taulukko 22. Toisessa mittausjaksossa mitattujen ja teoreettisesti laskettujen savukaasuominaisuuksien vertailu

	Mittaustulos	Laskettu	Ero (%)
Savukaasujen lämpötila (°C)	158,33 ± 4,00	154,12*	-2,66
Kosteus (v-%)	19,26 ± 1,17	19,14	-0,63
Virtausnopeus kanavassa (m/s)	6,91 ± 1,67	6,62	-4,08
Tilavuusvirta (m³/s, tositila)	13,81 ± 3,34	13,32	-3,57
Tilavuusvirta (m³n/s, kostea)	8,78 ± 2,14	8,51	-3,01
Tilavuusvirta (m³n/s, kuiva)	7,06 ± 1,70	6,88	-2,50
Tilavuusvirta (m³n/h, kuiva)	25452 ± 6170	24780	-2,60

* Koelaitoksen kiinteä lämpötilamittaus

Taulukon 22. mukaiset toisen mittausjakson savukaasun tilaa kuvaavat lasketut arvot ovat hyvin tarkasti yhtä suuret kuin mitatut arvot. Toisen mittausjakson tapauksessa myös savukaasujen laskettu kosteus osui mitatut arvon virhemarginaaliin. Vertailun perusteella savukaasun tilan mittaukset ovat pääosin onnistuneet hyvin.

Koepoltossa mitatuista savukaasukomponenteista laskennallisesti määritettiin veden lisäksi happi, hiilidioksidi ja rikkidioksidi. Hankalan ja epätarkan laskennan takia hiilimonoksidin tai typen oksidien pitoisuuksia ei määritetty laskennallisesti. Taulukossa 23. on esitetty ensimmäisen ja taulukossa 24. on toisen mittausjakson savukaasukomponenttien mitatut ja lasketut pitoisuudet.

Taulukko 23. Ensimmäisessä mittausjaksossa mitattujen ja teoreettisesti laskettujen savukaasupäästöjen vertailu

	Mittaustulos	Laskettu	Ero (%)
Happi (O₂)			
Pitoisuus (v-%, kostea)	4,40 ± 0,4	3,84	-12,75
Pitoisuus (v-%, kuiva)	5,50 ± 0,5	4,88	-11,29
Hiilidioksidi (CO₂)			
Pitoisuus (v-%, kostea)	12,20 ± 1,1	12,05	-1,25
Pitoisuus (v-%, kuiva)	15,20 ± 1,4	15,31	+0,71
Rikkidioksidi (SO₂)			
Pitoisuus (ppm, kuiva)	< 1,00	35,73	+3473
Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	< 2,00	65,94	+3197
Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	< 3,00	102,14	+3305
Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	< 4,00	129,81	+3145
Ominaispäästö (mg/MJ)	< 1,00	49,68	+4868
Päästö (kg/h)	< 0,11	3,62	+3187

Kuten kappaleessa 5.3.1 mainittiin, savukaasujen lopullinen koostumus ja ilmakerroin määritettiin iteroimalla jäännöshapelle laitoksen kiinteän happimittauksen lukema. Taulukon 23. perusteella savukaasujen mitattu jäännöshappipitoisuus 3,88 v-% tai iteroitu pitoisuus 3,84 v-% eivät aivan vastaa koepoltossa mitattua lukemaa. Hiilidioksidin pitoisuus taas vastaa melko tarkasti mitattua pitoisuutta. Rikkidioksidin pitoisuuksissa on selvä ero mitatun ja lasketun arvon välillä. Osa rikistä päätyy tuhkaan, mutta alle 1 ppm SO₂-pitoisuus on silti epätodennäköistä. Rikkidioksidipitoisuus on siis todennäköisesti mitattu virheellisesti. Poltossa muodostuneet rikin oksidit osallistuvat myös kattilan konvektio-osissa tuhkakerrostumien muodostumisreaktioihin.

Toisen mittausjakson jäännöshappipitoisuus oli laitoksen mittauksen mukaan 3,81 v-% ja iteroitu arvo 3,77 v-%, joista molemmat eroavat koepoltossa mitatusta arvosta. Kuten ensimmäisessä mittausjaksossa, teoreettinen hiilidioksidipitoisuus on lähes yhtä paljon kuin mitattu pitoisuus.

Taulukko 24. Toisessa mittausjaksossa mitattujen ja teoreettisesti laskettujen savukaasupäästöjen vertailu

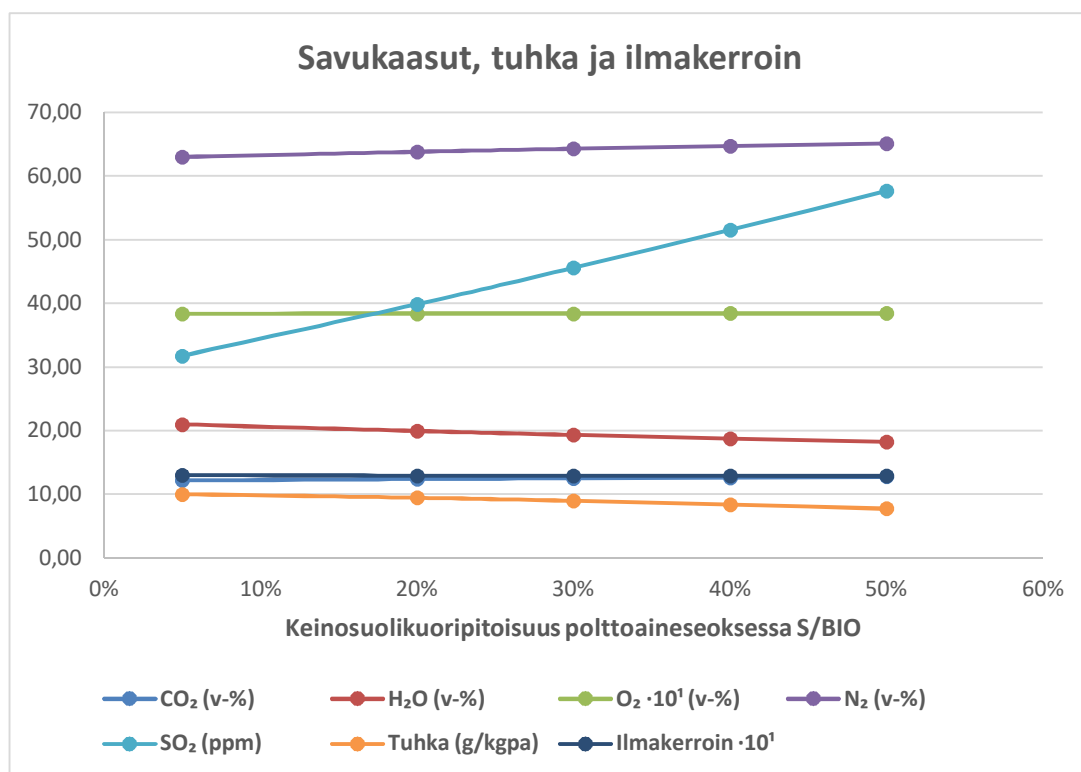
	Mittaustulos	Laskettu	Ero (%)
Happi (O₂)			
Pitoisuus (v-%, kostea)	4,16 ± 0,40	3,77	-9,35
Pitoisuus (v-%, kuiva)	5,16 ± 0,43	4,66	-9,63
Hiilidioksidi (CO₂)			
Pitoisuus (v-%, kostea)	12,44 ± 1,10	12,63	+1,46
Pitoisuus (v-%, kuiva)	15,42 ± 1,40	15,31	-0,71
Rikkidioksidi (SO₂)			
Pitoisuus (ppm, kuiva)	1,72 ± 1,00	33,25	+1831
Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	3,44 ± 2,00	49,12	+1326
Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	5,17 ± 3,00	76,84	+1387
Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	6,17 ± 3,00	95,03	+1441
Redusoitu pitoisuus (mg/m ³ n, red. 6 % O ₂)	5,89 ± 3,00	87,23	+1381
Ominaispäästö (mg/MJ)	2,44 ± 1,00	35,74	+1362
Päästö (kg/h)	0,16 ± 0,09	2,33	+1336

Myös toisen mittausjakson rikkidioksidin mitatussa ja lasketussa pitoisuudessa on selvä ero. Teoreettisissa laskuissa oletetaan, että kaikki orgaaninen rikki päättyy savukaasuiksi, mutta se ei silti selitä näin suurta eroa.

Teoreettisten savukaasulaskelmien mukaan mittaukset ovat onnistuneet savukaasuvirtauksen, happipitoisuuden ja hiilidioksidipitoisuuden osalta hyvin. Rikkidioksidin mittaustuloksissa on todennäköisesti ollut ongelmia. Laskelmien perusteella mittauskampanjaa voi kuitenkin arvioida vain hyvin suppeasti. Kerrosleijupoltto on todellisuudessa kaukana ideaalisesta tilanteesta. Todellisessa prosessissa polttoaineen ja ilman sekoittumien ei ole täydellistä, minkä voi huomata siitä, että poltossa muodostuu hiilimonoksidia, vaikka ilmaa syötetään ylistökiömetrinen määrä. Hiilimonoksidia ja muita laskennassa sivuutettuja aineita muodostuu myös erilaisten dissosiaatioreaktioiden kautta. Savukaasupäästöihin vaikuttaa myös polttoaineseosten vaihteleva laatu, epäpuhtaudet sekä savukaasujen viipymäaika kattilassa.

7.2.2 Keinosuolikuoripitoisuuden herkkyysanalyysin tulokset

Keinosuolikuorta oli polttoaineseoksessa S/BIO vain 5 m-%, minkä takia sen vaikutukset savukaasupäästöihin jäivät pieniksi ja sen merkitystä savukaasukoostumukseen on vaikea arvioida. Tämän takia keinosuolikuoren pitoisuudelle polttoaineessa S/BIO suoritettiin herkkyystarkastelu. Keinosuolikuoripitoisuutta kasvatettiin asteittain: 5 m-%, 20 m-%, 30 m-%, 40 m-% ja 50 m-%. Kuvassa 28. on esitettyä palamisominaisuuksien ja savukaasun koostumuksen muutokset suhteessa S/BIO:n keinosuolikuoripitoisuuteen. Savukaasujen happipitoisuuden muutosta ei tutkittu, koska se pyrittiin joka keinosuolikuoripitoisuudella iteroimaan 1. mittausjakson mitattuun pitoisuuteen 3,88 v-%.



Kuva 28. Savukaasujen pitoisuudet, tuhkan määrä ja ilmakerroin polttoaineseoksen S/BIO suolikuoripitoisuuden funktiona

Kuvasta 28. voi huomata, että keinosuolikuoren lisäyksellä on selvä vaikutus polttoaineseoksen S/BIO poltossa muodostuvien savukaasujen kosteuteen. Tämä johtuu siitä, että puhtaan kuivan keinosuolikuoren kosteus on 13,7 m-%, kun se on muilla seoksen polttoaineilla noin 35 – 70 m-%. Kun polttoaineseoksen kosteus laskee, sen kuiva-ainekoostumuksen komponenttien H, N, S ja O pitoisuudet kasvavat. Tämä on huomattavissa siitä, että näiden komponenttien palamistuotteiden CO₂-, SO₂- ja N₂-pitoisuudet savukaasuissa kasvavat. Jos keinosuolikuori olisi kosteampaa ei esimerkiksi CO₂ pitoisuus kasvaisi, koska keinosuolikuoren kuiva-aineesa on tavallisiin puupolttoaineisiin verrattuna vähän hiiltä (43,4 m-%). Rikkiä keinosuolikuoreessa on jopa 2 – 3 kertaa enemmän kuin S/BIO:n muilla polttoaineilla, mikä näkyy siinä, että SO₂:n pitoisuus lähes tuplaantuu, kun keinosuolikuoripitoisuutta kasvatetaan 5 m-%:sta pitoisuuteen 50 m-%. S/BIO-polttoaineseoksen palavien komponenttien lisääntyminen on havaittavissa myös siitä, että polton ilmakerroin laskee samalla, kun palamisen hapentarve lisääntyy. Polton jäännöshappi on iteroitu jokaisella keinosuolikuoripitoisuudella vastaamaan mitattua pitoisuutta, joten hapetta päätyy enemmän palamisreaktioihin.

Polttoaineseoksen tuhkapitoisuus laskee keinosuolikuoripitoisuuden kasvaessa, jolloin myös tuhkasta aiheutuvat likaantumis-, kuonaantumis- ja agglomeroitumisongelmat vähenevät. Polttoaineen tuhkapitoisuuden lasku yhdessä kosteuden vähenemisen kanssa nostaa polttoaineen tehollista lämpöarvoa saapumiskosteudessa. Kuvassa 29. on esitettyä polttoaineseoksen S/BIO tehollinen lämpöarvo ja tehollinen lämpöarvo saapumiskosteudessa suhteessa keinosuolikuoripitoisuuteen.

Kuten kuvasta 30. voi huomata, adiabaattinen palamislämpötila nousee lähes 100 asteella alkuperäisesti siihen, kun keinosuolikuorta on puolet polttoaineen massasta. Adiabaattisen palamislämpötilan nousu johtuu lähes pelkästään polttoaineseoksen kuivumisesta.

Teoreettisen herkkyytarkastelun perusteella keinosuolikuoren lisäyksellä on positiivinen vaikutus polttoaineseoksen S/BIO ominaisuuksiin. Lisäyksellä voidaan parantaa polttoaineseoksen tehollista lämpöarvoa saapumiskosteudessa ja vähentää tuhkan muodostumista. Keinosuolikuoren hyvät puolet ovat sidonnaisia sen kosteuteen, joten keinosuolikuoren kastuessa sen positiiviset puolet vähenevät. Huonona puolena keinosuolikuoren määrän lisäämisessä on rikkidioksidin pitoisuuden kasvu.

7.3 Massataseiden tulokset ja vertailu

Massataseet selvitettiin kattilaan sisään meneville ja ulos tuleville kokonaisainevirroille ilma, polttoaine, kiertokaasu, savukaasu, pohjatuhka ja lentotuhka. Massataseessa jätettiin huomioimatta tulipesään syötettävä leijukerroshiekka, mikä todennäköisesti aiheutti virhettä laskentatuloksiin. Sen lisäksi selvitettiin S/BIO:n polttoaineiden vaikutus ensimmäisen mittausjakson aikana otetun lentotuhkan koostumukseen polttoaineiden tuhkien oksidikoostumusten perusteella. Lopuksi tarkasteltiin mitattujen raskasmetallien taseita.

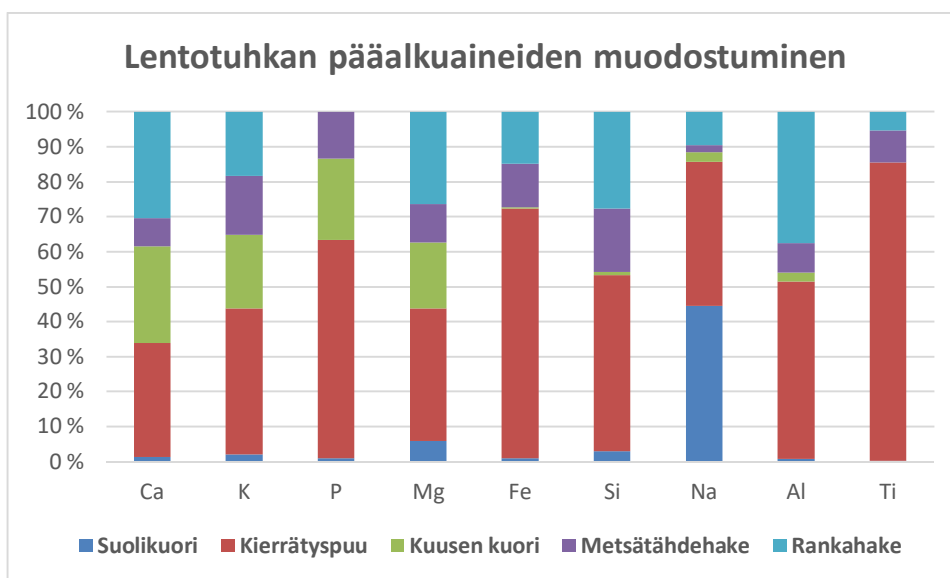
7.3.1 Kokonaismassataseet

Kattilan kokonaismassataseen laskennassa sisään menevät virtojen laskenta oli todennäköisesti melko tarkka, mutta ulostulovirroista jouduttiin tekemään epätarkkoja arvioita. laskelmissa ilmapvirtoina käytettiin laitoksella mitattuja virtoja. Polttoaineen massavirta on todennäköisesti laskettu melko tarkasti ilmansyötöstä, koska myös kattilan polttoainensyöttöä säädetään sen perusteella. Polttoaineen massavirta oli oikeaa kokoluokkaa myös ympäristölupapäätöksessä arvioitun massavirran ja polttoainetehon perusteella.

Polttoaineen massavirran perusteella laskettiin myös savukaasuvirta. Savukaasulle laskettu ja koepoltossa mitattu virta olivat lähes yhtä paljon. Tuhkien ja leijukerroshiekan ulostulovirrat arvioitiin ympäristölupapäätöksessä esitettyjen vuosittaisten kertymien perusteella. Sisään menevien ja ulos tulevien massavirtojen erotukseksi saatiin ensimmäiselle mittausjaksolle 0,93 kg/s ja toiselle 0,87 kg/s. Erotukset olivat noin 7 – 8 % luokkaa verrattuna sisään meneviin kokonaismassavirtoihin. Massataseissa virhettä aiheutti todennäköisesti eniten arvioitunut tuhka- ja hiekkavirrat. Massataseiden virhe voi osaksi selittyä myös epäselvyyksillä savukaasujen mittaustuloksissa. Massataseet on esitetty taulukossa 16.

7.3.2 Lentotuhkan pääalkuaineet

Koepoltossa ensimmäisen mittausjakson loppupuolella lentotuhkasta otettiin näyte ja siitä analysoitiin pääalkuaineet Al, P, K, Ca, Mg, Si, Fe ja Ti. Työssä selvitettiin polttoaineseoksen S/BIO polttoaineiden vaikutus lentotuhkan koostumukseen. Kun taulukossa 5. esitetyjä polttoaineiden tuhkien oksidikoostumuksia painotettiin kunkin polttoaineen massaosuudella, saatiin kuvan 31. mukaiset koostumukset tuhkan pääalkuaineille.



Kuva 31. Lentotuhkan pääalkuaineiden muodostuminen polttoaineseoksen S/BIO sisältämistä polttoaineista

Kuten kuvasta 31. voi huomata, pääasiassa kaikki alkuaineet koostuvat suurimmaksi osaksi kierrätyspuusta. Syynä tähän on yksinkertaisesti se, että polttoaineseoksessa oli kierrätyspuuta noin 41 m-%. Kierrätyspuu tosin sisältää myös usein paljon eri metalleja. kuten kuvasta voi huomata, keinosuolikuori vaikuttaa melko paljon natriumin muodostumiseen, vaikka keinosuolikuoren osuus polttoaineessa oli vain 5 m-%. Keinosuolikuoren tuhkan koostumuksesta on neljäsosa natriumoksidia.

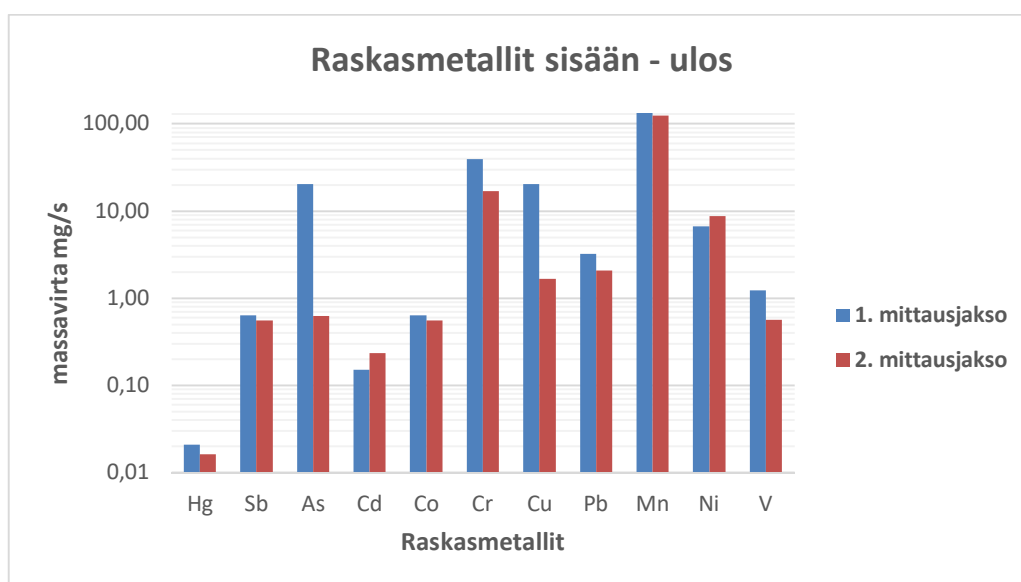
7.3.3 Raskasmetallien massataseet

Raskasmetallien massatasetta tarkastelemalla voitiin selvittää, kuinka paljon aineista kulkeutuu savukaasuihin ja kuinka paljon jää tuhkaan. Raskasmetallien määrät ja massataseet molemmilla mittausjaksoille määritettiin kappaleessa 6.2.2 esitetyillä menetelmillä laskennallisesta polttoaine- ja savukaasuvirrasta. Kun sisään menevän ja ulos tulevan raskasmetallivirran erotusta vertaa polttoaineen mukana sisään tulevaan virran, saadaan selvitettyä kuinka suuri osa raskasmetallin kokonaismäärästä jää tuhkaan. Taulukossa 25. on esitettynä jokaisen raskasmetallin tuhkaan ja savukaasuihin päätyvä osuus.

Taulukko 25. Raskasmetallien tuhkaan ja savukaasuihin päätyvät osuudet

	1. Mittausjakso		2. Mittausjakso	
	Tuhkaan päätyvä osuus (%)	Savukaasuihin päätyvä osuus (%)	Tuhkaan päätyvä osuus (%)	Savukaasuihin päätyvä osuus (%)
Hg	82,01	17,99	71,64	28,36
Sb	99,03	0,97	99,06	0,94
As	99,90	0,10	97,28	2,72
Cd	98,94	1,06	99,46	0,54
Co	99,93	0,07	99,49	0,51
Cr	99,80	0,20	99,94	0,06
Cu	99,87	0,13	98,64	1,36
Pb	97,75	2,25	92,60	7,40
Mn	99,84	0,16	99,85	0,15
Ni	99,75	0,25	99,96	0,04
V	99,92	0,08	99,83	0,17

Taulukosta 25. voi huomata, että suurin osa raskasmetalleista jää lentotuhkaan, joka poistetaan sähkösuodattimella. Molempien mittausjaksojen kohdalla elohopeaa ja lyijyä päätyi muita raskasmetalleja selvästi enemmän savukaasuihin. Syynä voi olla se, että elohopea höyrystyy helposti ja se vapautuu poltossa lähes kokonaan höyryfaasissa. Tämä metallinen kaasumainen elohopea läpäisee herkästi sähkösuodattimen ja päätyy savukaasuihin. (Hepola 2003) Myös lyijy ja kadmium vapautuvat osittain höyryfaasissa, mikä näkyy esimerkiksi lyijyn muita raskasmetalleja korkeampana pitoisuutena savukaasuissa (Yao et al. 2004). Kadmiumia ei mitenkään huomattavan paljon kulkeutunut savukaasuihin, koska sitä oli polttoaineseoksissa hyvin vähän. Kuvassa 32. on vielä vertailtu mittausjaksojen tuhkaan jäävien raskasmetallien määriä.

**Kuva 32.** Tuhkaan päätyvien raskasmetallien massavirrat

Kuvassa 32. mittausjaksojen välille aiheuttaa eroa jo se, että ensimmäisen mittausjakson aikana polttoainetta syötettiin enemmän kuin toisen mittausjakson aikana. Merkittävimmät poikkeavuudet ovat havaittavissa arseenin ja kuparin massavirroissa. Syynä on varmasti se, että 1. mittausjakson polttoaineen massavirta oli suurempi ja arseenia sekä kuparia oli selvästi enemmän S/BIO:n kuiva-ainekoostumuksessa.

Raskasmetallitaseesta voidaan havaita, että lähes kaikki raskasmetallit päätyvät lentotuhkaan, joka erotetaan sähkösuodattimella ennen mittauspistettä. Kuten kappaleessa 7.1.2 on mainittu, suurimmat eroavaisuudet mittausjaksojen välillä johtuvat kierrätyspuun sisältämistä epäpuhtauksista ja sen vaihtelevasta laadusta. Keinosuolikuorella ei ole havaittavaa vaikutusta polttoaineseoksen S/BIO raskasmetallien massavirtoihin.

7.4 Palamiskäyttäytymistä ennakoivat indikaattorit

Keinosuolikuoren koepolttojakso oli lyhyt ja keinosuolikuorta oli polttoaineseoksessa S/BIO hyvin vähän, minkä takia myös sen vaikutukset palamiseen jäivät vähäisiksi. Sen lisäksi polttoaineseoksessa oli joukossa myös muita tyypillisesti polttoprosessille hieman ongelmallisia polttoaineita, kuten kuusen kuorta ja kierrätyspuuta. Tämän takia työssä etsittiin kirjallisuudesta erilaisia biomassan ja sen tuhkan koostumukseen perustuvia indikaattoreita, joilla voidaan ennakoida biomassan taipumusta aiheuttaa kattilapintojen likaantumista, leijupedin agglomeraatiota ja lämpöpintojen korroosiota. Koepolton polttoaineseoksien tuhkien oksidikoostumusta ei analysoitu, minkä takia indikaattorit on määritetty erikseen seoksen komponenteille keinosuolikuori, kierrätyspuu, kuusen kuori, metsätähdehake ja rankahake.

7.4.1 Taipumus aiheuttaa likaantumista ja kuonaantumista

Likaantumista ja kuonaantumista ennakoivat indikaattorit perustuvat pääasiassa tuhkien oksidikoostumukseen. Indikaattoreita löytyy kirjallisuudesta lukuisia erilaisia, joten tässä työssä pyrittiin keskittymään niistä vain yleisimpiin. Taulukossa 26. on laskettu keinosuolikuoren sekä muiden koepolton polttoaineiden likaantumista ja kuonaantumista ennakoivat indikaattorit. Taulukossa on alleviivattu indikaattorit, jotka ennakoivat kasvannutta likaantumista- tai kuonaantumisriskiä. Indikaattorit on laskettu perustuen taulukoiden 1. ja 5. arvoihin. Kierrätyspuun indikaattoreiden laskennassa käytettiin taulukon 5. mukaista purkupuun tuhkan oksidikoostumusta.

Taulukko 26. likaantumista ja kuonaantumista ennakoivat indikaattorit koepolton polttoaineille

	AI (kg/GJ)	B/A _{+P}	R _S	S _R	Cl ⁻	F _U	Fe ₂ O ₃ / CaO
Keinosuolikuori	0,042	2,257	0,183	72,064	0,030	<u>62,298</u>	0,111
Kierrätyspuu	0,123	1,017	0,050	<u>0,750</u>	0,070	9,975	<u>0,342</u>
Kuusen kuori	0,009	21,731	<u>0,652</u>	<u>22,388</u>	0,028	<u>173,846</u>	0,003
Metsätähdehake	0,005	<u>0,801</u>	0,016	83,333	0,008	6,968	0,240
Rankahake, mänty	0,002	<u>0,795</u>	0,008	80,412	0,004	5,804	0,118

Alkali-indeksi (AI) on kaikilla polttoaineilla selvästi alle alemman riskirajan 0,17 kg/GJ. Tuhkan puolipallo- ja juoksevuuslämpötilat seuraavat emäs-happosuhdetta parabolisesti niin, että minimikohta on noin kohdassa 0,75. Taulukon 26. polttoaineista metsätähde- ja rankahakkeen emäs-happosuhteet (B/A_{+P}) ovat melko lähellä minimikohtaa, mikä viittaisi kohonneeseen kuonaantumisriskiin. Kaikkien polttoaineiden, paitsi kuusen kuoren kuonaantumiskerroin (R_S) on selvästi alle riskirajan 0,6. Kuusen kuorelle raja ylittyy hieman mikä viittaa keskitason kuonaantumistaipumukseen. Kuonan viskositeetti-indeksin (S_R) alittaessa 72 on kuonaantumisriski hieman koholla. Keinosuolikuorella raja ylittyy niukasti, kun taas kuusen kuorella ja kierrätyspuulla indeksit ovat selvästi alle tämän, mikä viittaa korkeaan kuonaantumisriskiin. Sen lisäksi, että klooripitoisuus (Cl⁻) ennakoi kuonaantumistaipumusta se aiheuttaa myös korroosiota korkeissa lämpötiloissa. Kaikkien polttoaineiden klooripitoisuudet ovat alle riskirajan. keinosuolikuoren ja kuusen kuoren likaantumiskerroin (F_U) ylittää merkittävästi raja-arvon 40, joka tarkoittaa todella korkeaa likaantumistaipumusta. Jos suhde Fe₂O₃/CaO on välillä 0,3 – 3,0 kuonaantumistaipumus on korkea. Kierrätyspuulla suhde osuu tälle välille.

keinosuolikuorella on vain likaantumiskertoimen perusteella korkea taipumus aiheuttaa likaantumista. Syynä tähän on keinosuolikuoren tuhkan korkea natriuminoksidin pitoisuus (25 m-% k.a.). Natriumin määrä tuhkassa on korkea todennäköisesti sen takia, että keinosuolikuoren koostumuksessa on taulukon 1. perusteella muihin biopolttoaineisiin verrattuna korkea natriumpitoisuus. Keinosuolikuoren matala tuhkan kokonaispitoisuus (0,27 m-% k.a.) huomioiden, likaantumisriski laskee merkittävästi. Tämän voi havaita esimerkiksi alkali-indeksistä, joka on selvästi alle riskirajan, kun siinä huomioidaan tuhkapitoisuus. Ongelmat tietysti kasvavat taas, jos keinosuolikuoren määrä polttoaineseoksessa kasvatetaan. Indikaattoreista voisi siis päätellä, että keinosuolikuoripitoisuutta ei kannata merkittävästi kasvattaa. Indikaattoreiden perusteella voisi myös päätellä, että koepolton polttoaineista kuusen kuori ja kierrätyspuu ovat eniten likaavat polttoaineet.

7.4.2 Taipumus aiheuttaa leijukerroksen agglomeroitumista

Kerrosleijukattilan petihiekan agglomeroitumiselle on myös erikseen kehitetty indikaattoreita. Näistä indikaattoreista agglomeroitumiskerroin (R_A) perustuu likaantumis- ja kuonaantumisindeksoitumisen tapaan tuhkan oksidikoostumukseen. Kappaleessa 3.1.2 mainittiin myös (Visser 2004) kehittämät indikaattorit perustuen polttoaineen koostumuksen Na, K, S, Cl, Si, Ca, P ja Mg pitoisuuksien suhteisiin kaavojen (8), (9) ja (10) mukaan. Taulukossa 27. on esitettyä agglomeroitumisindeksoitumisen koepolton polttoaineille. Kaavan (10) mukaista indikaattoria ei analysoitu, koska sille asetetut lisäehdot ei täyttynyt millään polttoaineella. Polttoaineiden Si, Ca, P ja Mg arvoina on kuusen kuoren, metsätähdehakeen ja rankahakeen tapauksessa käytetty (Alakangas & Wiik 2008) tutkimusraportissa esitettyjä tyypillisiä pitoisuuksia. keinosuolikuoresta ei analysoitu Si-pitoisuutta, joten kaavojen (9) ja (10) mukaisia indikaattoreita ei sille voitu määrittää.

Taulukko 27. Agglomeroitumistaipumusta ennakoivat indikaattorit koepolton polttoaineille

	R_A	$(Na + K)/(2S + Cl)$	$(K + Na + Si)/(Ca + P + Mg)$
Keinosuolikuori	0,025	0,286	-
Kierrätyspuu	0,745	0,697	-
Kuusen kuori	0,0125	3,518	0,338
Metsätähdehake	0,425	3,053	0,707
Rankahake	0,302	4,236	1,059

Agglomeroitumiskertoimen ollessa alle 0,15 on polttoaineella taipumus aiheuttaa agglomeroitumista. Keinosuolikuorella ja kuusen kuorella raja alittuu selvästi. Kuusen kuoren, metsätähdehakeen ja rankahakeen $(Na + K)/(2S + Cl)$ –suhde on yli 1, joten sen perusteella niillä on taipumus muodostaa tuhkan sulamislämpötilaa laskevia alkalisilikaatteja. Raja-arvo on toisaalta vain arvio, eikä suhde huomioi sitä, että S sekä Cl muodostavat myös kaasufaasin yhdisteitä. Vain rankahakeella $(K + Na + Si)/(Ca + P + Mg)$ –suhde on hieman yli raja-arvon 1.

Indikaattoreiden perusteella keinosuolikuorella voisi olla taipumusta aiheuttaa petihiekan agglomeroitumista. Kuten edellisessä kappaleessa mainittiin, keinosuolikuoren tuhkapitoisuus on toisaalta todella pieni, joka taas vähentää sen aiheuttamaa agglomeroitumisriskiä. Myös agglomeroitumisindeksoitumisen perusteella kuusen kuori vaikuttaa olevan ongelmallisissa polttoaine.

7.4.3 Taipumus aiheuttaa kuumakorroosiota

Korkean lämpötilan klooriperäisen korroosion ennakoimiseksi mainittiin kappaleessa 3.3.4 kaksi erilaista indikaattoria: S/Cl ja $(2S+Al)/Cl$. Tässä työssä käytetyistä polttoaineista ei analysoitu Al-pitoisuutta, joten se jätettiin huomioimatta. Taulukossa 28. on esitettyä koepolton polttoaineseoksissa S/BIO ja BIO käytettyjen polttoaineiden korroosioindikaattorit perustuen taulukon 1. arvoihin.

Taulukko 28. *Korroosiota ennakoivat indikaattorit koepolton polttoaineille*

Polttoaine	S/CI
Keinosuolikuori	2,70
Kierrätyspuu	0,71
Kuusen kuori	1,08
Metsätähdehake	2,63
Rankahake, mänty	2,38

Indikaattorin S/CI turvallisena alueena pidetään arvoja, jotka ovat yli 3. Indikaattori on hyvin pelkistetty ja raja-arvo 3 on pitkälti vain arvio. Sen perusteella kuitenkin keinosuolikuoren, metsätähdehakkeen ja rankahakkeen pitäisi olla melko turvallisia polttoaineita korroosion suhteen. Hankalimpia polttoaineita ovat selvästi kierrätyspuu ja kuusen kuori, joilla indikaattori on selvästi alle raja-arvon. Koelaitoksen kattilassa ei ole tulistimia, joten lämpötilat eivät joka tapauksessa nouse riittävän korkeaksi kuumakorroosion tapahtumiseksi. Korroosiotaipumus on kuitenkin hyvä huomioida, jos polttoaineita käytetään höyryn tulistimilla varustetussa voimalaitoskattilassa.

8. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Perinteisten biopolttoaineiden lisäksi energiantuotannossa pyritään nyt hyödyntämään myös uusia, edullisempia ja usein haastavampia biomassapohjaisia polttoaineita. Perinteisten polttoaineiden etuna on se, että niiden koostumus ja palamiskäyttäytyminen tunnetaan melko hyvin. Uusien haastavampien polttoaineiden palamisesta taas ei löydy vielä niin kattavasti tutkimustietoa. Energiantuotantoprosessien huoltokustannusten vähentämiseksi uusien polttoaineiden palamiskäyttäytymistä on hyvä tutkia kattavasti etukäteen.

Kerrosleijutekniikka soveltuu hyvin biomassan polttoon, koska se ei ole niin herkkä vaihtelevalle polttoaineen laadulle, korkealle kosteuspitoisuudelle tai suurelle tuhkapitoisuudelle. Monet biomassapohjaiset polttoaineet sisältävät kuitenkin epäorgaanisia aineita, kuten kaliumia ja natriumia, jotka laskevat tuhkan sulamislämpötilaa ja aiheuttavat ongelmia myös kerrosleijupoltossa. Tällöin tuhka voi matalissakin lämpötiloissa sintraantua ja aiheuttaa esimerkiksi leijupedin agglomeroitumista sekä kattilan kuonaantumista ja likaantumista. Jos palamisprosessin yhteydessä esiintyy alkalimetallien lisäksi klooria, voi kattilan tulistinpinoilla esiintyä korroosiota. Biomassan aiheuttaman agglomeroitumisen, likaantumisen, kuonaantumisen ja korroosion ennakoimiseksi on käytetty erilaisia sen koostumukseen ja sen tuhkan pääalkuaineiden oksidikoostumukseen perustuvia indikaattoreita.

Tämän työn tavoitteena oli selvittää soveltaisiko ViskoTeepak Ab Oy:n makkaran kuoreksi tarkoitettu keinosuolikuori seospolttoon Adven Oy:n Hangon lämpölaitoksen 18 MW kerrosleijukattilassa tavallisesti poltettavien puuperäisten biopolttoaineiden kanssa. Soveltuvuus selvitettiin lämpölaitoksella kaksipäiväisellä koepoltolla, jossa tarkkailtiin palamisprosessia, mitattiin muodostuvia savukaasupäästöjä ja analysoitiin käytetyt polttoaineseokset. Koska polttoon tarkoitettu keinosuolikuori luokitellaan jätteeksi, sen päästöjä verrattiin jätteenpolttoasetuksessa esitettyihin raja-arvoihin. Keinosuolikuoren ja muiden laitoksella poltettavien biomassojen polttoainesoveltuvuutta tarkasteltiin myös palamiskäyttäytymistä ennakoivien indikaattoreiden avulla. Lopuksi työssä tarkastettiin savukaasupäästömittausten onnistuminen laskemalla koepolton polttoaineseoksille teoreettiset savukaasupäästöt. Laskennallisten päästöjen avulla suorettiin myös teoreettinen herkkyysanalyysi keinosuolikuoren määrälle polttoaineseoksessa. Koepolton mittausjaksoja tarkasteltiin myös massataseilla, joissa huomioitiin erityisesti raskasmetallien kulkeminen prosessissa.

Keinosuolikuori ei vaikuttanut merkittävästi savukaasupäästöihin. Savukaasupäästöistä kaikki muut paitsi hiilimonoksidi alittivat niille jätteenpolttoasetuksessa määritellyt raja-arvot. Korkean hiilimonoksidipitoisuus johtui ensimmäisen mittausjakson aikana poltusta hyvin heikkolaatuisesta kuusen kuoresta. Raskasmetallipitoisuudet olivat muuten

alle raja-arvojen, mutta ensimmäisen mittausjakson polttoaineessa havaittiin olevan korkea arseenipitoisuus, joka todennäköisesti johtui epäpuhtauksista kierrätyspuusta. Ylipäättään tarkempien mittaustulosten saavuttamiseksi kierrätyspuu olisi ollut hyvä jättää pois polttoaineseoksesta. Palamiskäyttäytymistä ennakoivien indikaattoreiden perusteella keinosuolikuorella voi olla taipumusta aiheuttaa lämpöpintojen likaantumista ja leijupedin agglomeroitumista. Keinosuolikuorella on kuitenkin hyvin pieni tuhkapitoisuus ja sitä poltettaisiin vain pieni määrä muun biomassan joukossa, minkä takia se ei todennäköisesti aiheuta ongelmia. Indikaattoreiden perusteella kierrätyspuu ja kuusen kuori aiheuttavat todennäköisesti eniten tuhkaan liittyviä ongelmia. Niillä voi olla korroosiota ennakoivan indikaattorin perusteella myös taipumus aiheuttaa tulstinputkien kuumakorroosiota.

Keinosuolikuoren herkkyyksianalyysiin perusteella voidaan karkeasti arvioida, että keinosuolikuoren lisäys parantaa polttoaineen laatua, nostaa sen lämpöarvoa ja laskee tuhkapitoisuutta. Haittapuolena lisäyksellä on rikin oksidipäästöjen kasvaminen. Pitoisuuden nostamisessa tulee vastaan myös keinosuolikuoren mahdolliset ongelmat koskien kattilan likaantumista ja leijupedin agglomeroitumista. Polttoainejaksojen raskasmetallitaseiden perusteella, keinosuolikuorella ei ole vaikutusta raskasmetallien kulkeutumiseen kattilassa. Kummankin mittausjakson aikana pääosa raskasmetalleista päätyi tuhkaan. Elohopea ja lyijyä kulkeutui enemmän savukaasuihin, koska ne kaasuuntuvat muita raskasmetalleja helpommin. Keinosuolikuoren ei myöskään havaittu vaikuttavan lentotuhkan pääalkuaineiden koostumuksen. Keinosuolikuoren korkea natriumpitoisuus olisi todennäköisesti näkynyt lentotuhkan koostumuksessa, mutta sitä ei tuhkasta analysoitu.

Mitatut ja laskennalliset savukaasun tilaa koskevat parametrit sekä hapen ja hiilidioksidin pitoisuudet vastasivat melko tarkasti toisiaan, minkä perusteella mittauskampanja onnistui hyvin. Rikkidioksidipitoisuuksissa oli toisaalta selvä ero, mikä viittaisi virheelliseen mittaukseen. Muita mitattuja savukaasuja ei voitu teoreettisesti laskea tarkasti, joten vertailu ei ollut kovin kattava. Mittauksissa voi tapahtua virheitä, mutta ne ovat todennäköisesti silti tarkempia teoreettiseen laskentaan verrattuna, koska laskennassa on lähes mahdollonta huomioda kaikkia todellisessa palamisprosessissa tapahtuvia reaktioita. Massatasetarkastelun perusteella päästömittauksissa oli myös jonkin verran epätarkkuutta, sillä kattilaan sisään menevä virta ei aivan vastannut ulos tulevaa virtaa. Virhettä aiheutti todennäköisesti myös kattilaan syötettävän polttoainevirran laskennan epätarkkuus sekä ulos tulevien tuhkavirtojen arvioiminen.

Työn perusteella voidaan arvioida, että keinosuolikuori soveltuu seospolttoon ainakin pienillä pitoisuuksilla. Keinosuolikuoren tarkempaa tutkimusta varten olisi hyvä järjestää koepoltto Pilot-kokoluokan prosessissa, jolloin esimerkiksi sen aiheuttamia tuhkakerrastumia tai agglomeroituneita petihiekkapartikkeleita voidaan tarkastella ilman kaupallisessa käytössä olevan laitoksen alasajoa. Keinosuolikuoren pidempikestoisen hyödyntämisen vaikutusten selvittämiseksi tarvittaisiin myös pidempi koepolttojakso, jossa vaihdellaan syötetyn polttoaineen koostumusta.

LÄHTEET

Aho, M. (2012). Indeksilukujen soveltaminen likaantumisen ja korroosion alun ennustamiseen puu/turve-seoksilla. Osa 1: Sama turve, erilaiset puubiomassat, Tutkimusraportti VTT-R-06472-12, VTT, Jyväskylä, 20 s. Saatavissa: <https://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2012/VTT-R-06472-12.pdf>.

Aho, M., Paakkinen, K. & Taipale, R. (2013). Quality of deposits during grate combustion of corn stover and wood chip blends, *Fuel*, Vol. 104, s. 476-487.

Alakangas, E. (2000). Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia, VTT Tiedotteita 2045, VTT, Espoo, 159 s. Saatavissa: <https://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2000/T2045.pdf>.

Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J. & Korhonen, J. (2016). Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia, VTT Technology 258, VTT, Espoo, 229 s. Saatavissa: <https://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2016/T258.pdf>.

Alakangas, E., Kurki-Suonio, K., Tikka, T. & Fredriksson, T. (2014). Käytöstä poistetun puun luokittelunsoveltaminen käytäntöön – VTT-M-01931-14, VTT, Jyväskylä, 23 s. Saatavissa: <https://www.metsateollisuus.fi/mediabank/5097.pdf>.

Alakangas, E. & Wiik, C. (2008). Käytöstä poistetun puun luokittelu ja hyvien käytäntöjen kuvaus, Tutkimusraportti VTT-R-04989-08, VTT, Espoo, 54 s. Saatavissa: <https://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2008/VTT-R-04989-08.pdf>.

Antunes, R.A. & de Oliveira, Mara Cristina Lopes (2013). Corrosion in biomass combustion: A materials selection analysis and its interaction with corrosion mechanisms and mitigation strategies, *Corrosion Science*, Vol. 76, s. 6-26.

Arasto, A., Koljonen, T. & Similä, L. (2018). Growth by integrating bioeconomy and low-carbon economy. Scenarios for Finland until 2050, VTT Visions 13, VTT, Espoo, 60 s. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/visions/2018/V13.pdf>.

Atimtay, A.T. & Topal, H. (2004). Co-combustion of olive cake with lignite coal in a circulating fluidized bed, *Fuel*, Vol. 83(7), s. 859-867.

Bajamundi, C.J.E., Vainikka, P., Hedman, M. & Konttinen, J. (2014). Towards controlling PCDD/F production in a multi-fuel fired BFB boiler using two sulfur addition strategies. Part II: Thermodynamic analysis, *Fuel*, Vol. 134, s. 688-697.

Bartocci, P., Bidini, G., Asdrubali, F., Beatrice, C., Frusteri, F. & Fantozzi, F. (2018). Batch pyrolysis of pellet made of biomass and crude glycerol: Mass and energy balances, *Renewable Energy*, Vol. 124, s. 172-179.

Basu, P. (2006). *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*, Taylor & Francis Group, Abingdon, United Kingdom, 437 s.

Baxter, L. (2000). Ash Deposit Formation and Deposit Properties. A Comprehensive Summary of Research Conducted at Sandia's Combustion Research Facility, Sandia Report SAND2000-8253, Sandia National Laboratories, USA, 187 s. Saatavissa: <https://doi.org/10.2172/760515>.

Boström, D., Skoglund, N., Grimm, A., Boman, C., Öhman, M., Broström, M. & Backman, R. (2012). Ash Transformation Chemistry during Combustion of Biomass, *Energy Fuels*, Vol. 26(1), s. 85-93.

Brus, E., Öhman, M. & Nordin, A. (2005). Mechanisms of Bed Agglomeration during Fluidized-Bed Combustion of Biomass Fuels, *Energy Fuels*, Vol. 19(3), s. 825-832.

Bryers, R.W. (1996). Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 22(1), s. 29-120.

CEN/TS 15370-1 (2006). Solid biofuels. Method for the determination of ash melting behaviour. Part 1: Characteristic temperatures method, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 12 s.

Chagger, H.K., Jones, J.M., Pourkashanian, M. & Williams, A. (2000). The Formation of VOC, PAH and Dioxins During Incineration, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 78(1), s. 53-59.

Chang, Y.N. & Wei, F.I. (1991). High-temperature chlorine corrosion of metals and alloys, *Journal of materials science*, Vol. 26(14), s. 3693-3698.

Deng, L., Jin, X., Long, J. & Che, D. (2018). Ash deposition behaviors during combustion of raw and water washed biomass fuels, *Journal of the Energy Institute*, s. 1-12.

Dorez, G., Ferry, L., Sonnier, R., Taguet, A. & Lopez-Cuesta, J.M. (2014). Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 107, s. 323-331.

Fibrous Product Guide, ViskoTeepak, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 6.9.2018): https://www.viskoteepak.com/sites/default/files/brochures/fibrous_product_guide_en_2017.pdf.

Fitzpatrick, E.M., Jones, J.M., Pourkashanian, M., Ross, A.B., Williams, A. & Bartle, K.D. (2008). Mechanistic Aspects of Soot Formation from the Combustion of Pine Wood, *Energy Fuels*, Vol. 22(6), s. 3771-3778.

Friedl, A., Padouvas, E., Rotter, H. & Varmuza, K. (2005). Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 544(1), s. 191-198.

García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G. & Bueno, J.L. (2013). Biomass proximate analysis using thermogravimetry, *Bioresource Technology*, Vol. 139, s. 1-4.

Glarborg, P. (2007). Hidden interactions—Trace species governing combustion and emissions, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 31(1), s. 77-98.

Grabke, H.J., Reese, E. & Spiegel, M. (1995). The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits, *Corrosion Science*, Vol. 37(7), s. 1023-1043.

Hepola, J. (2003). Elohopeapäästöt fossiilisiin polttoaineisiin ja jätteisiin perustuvassa energiantuotannossa, VTT Tiedotteita - Research Notes 2212, VTT, Espoo, 37 s. Saatavissa: <https://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2003/T2212.pdf>.

Huhtinen, M., Korhonen, R., Pimiä, T. & Urpalainen Samu (2008). Voimalaitostekniikka, Opetushallitus, Helsinki, 342 s.

Hupa, M., Karlström, O. & Vainio, E. (2017). Biomass combustion technology development – It is all about chemical details, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 36(1), s. 113-134.

Jagustyn, B., Kmiec, M., Smędowski, Ł & Sajdak, M. (2017). The content and emission factors of heavy metals in biomass used for energy purposes in the context of the requirements of international standards, *Journal of the Energy Institute*, Vol. 90(5), s. 704-714.

Jenkins, B.M., Bakker, R.R. & Wei, J.B. (1996). On the properties of washed straw, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 10(4), s. 177-200.

Jenkins, B.M., Baxter, L.L. & Miles, T.R. (1998). Combustion properties of biomass, *Fuel Processing Technology*, Vol. 54(1), s. 17-46.

Jäteläki (2011). L 17.6.2011/ 646. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2011/20110646>.

Khan, A.A., de Jong, W., Jansens, P.J. & Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, *Fuel Processing Technology*, Vol. 90(1), s. 21-50.

Kontula, M. (2012). Impact of furnace dimensions on recovery boiler performance and cost, master's thesis, Tampere University of Technology, Department of Energy and Process Engineering, Tampere, 98 s. Saatavissa: <http://URN.fi/URN:NBN:fi:tty-201205151116>.

Koskelainen, L., Saarela, R. & Sipilä, K. (2006). Kaukolämmön Käsikirja, Energiateollisuus ry, Helsinki, 566 s.

Kozłowski, R. & Władyka-Przybylak, M. (2008). Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 19(6), s. 446-453.

- Lapuerta, M., Hernández, J.J. & Rodríguez, J. (2004). Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 27(4), s. 385-391.
- Lin, W., Dam-Johansen, K. & Frandsen, F. (2003). Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 96(1), s. 171-185.
- Liu, H., Feng, Y., Wu, S. & Liu, D. (2009). The role of ash particles in the bed agglomeration during the fluidized bed combustion of rice straw, *Bioresource Technology*, Vol. 100(24), s. 6505-6513.
- Llorente, M.J.F., Laplaza, J.M.M., Cuadrado, R.E. & García, J.E.C. (2006). Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidised bed combustion, *Fuel*, Vol. 85(9), s. 1157-1165.
- Michelsen, H.P., Frandsen, F., Dam-Johansen, K. & Larsen, O.H. (1998). Deposition and high temperature corrosion in a 10 MW straw fired boiler, *Fuel Processing Technology*, Vol. 54(1), s. 95-108.
- Miles, T.R., Miles, T.R., Baxter, L.L., Bryers, R.W., Jenkins, B.M. & Oden, L.L. (1996). Boiler deposits from firing biomass fuels, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 10(2), s. 125-138.
- Mobin, M., Malik, A.U. & Al-Hajri, M. (2008). Investigations on the Failure of Economizer Tubes in a High-Pressure Boiler, *Journal of Failure Analysis and Prevention*, Vol. 8(1), s. 69-74.
- Moilanen, A. (2006). Thermogravimetric characterisations of biomass and waste for gasification processes, VTT PUBLICATIONS 607, VTT, Espoo, 86 s. Saatavissa: <https://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/2006/P607.pdf>.
- Mueller, C., Selenius, M., Theis, M., Skrifvars, B., Backman, R., Hupa, M. & Tran, H. (2005). Deposition behaviour of molten alkali-rich fly ashes—development of a sub-model for CFD applications, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 30(2), s. 2991-2998.
- Nielsen, H.P., Frandsen, F.J., Dam-Johansen, K. & Baxter, L.L. (2000). The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 26(3), s. 283-298.
- Niu, Y., Tan, H. & Hui, S. (2016). Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 52, s. 1-61.
- Nunes, L.J.R., Matias, J.C.O. & Catalão, J.P.S. (2016). Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 53, s. 235-242.

Nussbaumer, T. (2008). Biomass Combustion in Europe Overview on Technologies and Regulations, Report 08-03, New York State Energy Research and Development Authority, New York, 92 s. Saatavissa: <https://www.nyserda.ny.gov/-/media/Files/Publications/Research/Environmental/EMEP/Biomass-Combustion-Europe.pdf>.

Nussbaumer, T. (2003). Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction, Energy Fuels, Vol. 17(6), s. 1510-1521.

Nutalapati, D., Gupta, R., Moghtaderi, B. & Wall, T.F. (2007). Assessing slagging and fouling during biomass combustion: A thermodynamic approach allowing for alkali/ash reactions, Fuel Processing Technology, Vol. 88(11), s. 1044-1052.

Obernberger, I., Brunner, T. & Bärnthaler, G. (2006). Chemical properties of solid bio-fuels—significance and impact, Biomass and Bioenergy, Vol. 30(11), s. 973-982.

Olofsson, G., Wang, W., Ye, Z., Bjerle, I. & Andersson, A. (2002). Repressing NO_x and N₂O Emissions in a Fluidized Bed Biomass Combustor, Energy Fuels, Vol. 16(4), s. 915-919.

Olofsson, G., Ye, Z., Bjerle, I. & Andersson, A. (2002). Bed Agglomeration Problems in Fluidized-Bed Biomass Combustion, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 41(12), s. 2888-2894.

Pakamon, P. & Nakorn, T. (2016). Predicting Ash Deposit Tendency in Thermal Utilization of Biomass, Engineering Journal, Vol. 20(5), s. 15-24.

Pronobis, M. (2005). Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations, Biomass and Bioenergy, Vol. 28(4), s. 375-383.

Raiko, R., Kurki-Suonio, I., Saastamoinen, J. & Hupa, M. (1995). Poltto ja palaminen, International Flame Research Foundation (IFRF) Suomen kansallinen osasto, Helsinki, 573 s.

Raslavičius, L. (2012). Characterization of the woody cutting waste briquettes containing absorbed glycerol, Biomass and Bioenergy, Vol. 45, s. 144-151.

Rautiainen, M. Metsänomistajan kukkaro kiittää – PTT: puukauppa- ja hakkuumäärät kasvavat ja puun hinta nousee, Tekniikka & Talous, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 4.11.2018): <https://www.tekniikkatalous.fi/tekniikka/metsa/metsanomistajan-kukkaro-kiittaa-ptt-puukauppa-ja-hakkuumaarat-kasvavat-ja-puun-hinta-nousee-6743320>.

Rizvi, T., Xing, P., Pourkashanian, M., Darvell, L.I., Jones, J.M. & Nimmo, W. (2015). Prediction of biomass ash fusion behaviour by the use of detailed characterisation methods coupled with thermodynamic analysis, Fuel, Vol. 141, s. 275-284.

Runkopuun hakkuut uuteen ennätykseen – yli 72 miljoonaa kuutiometriä, Luonnonvarakeskus, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 6.9.2018): <https://www.luke.fi/uutiset/runkopuun-hakkuut-uuteen-ennatykseen-yli-72-miljoonaa-kuutiometria/>.

Saidur, R., Abdelaziz, E.A., Demirbas, A., Hossain, M.S. & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15(5), s. 2262-2289.

Sami, M., Annamalai, K. & Wooldridge, M. (2001). Co-firing of coal and biomass fuel blends, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 27(2), s. 171-214.

Sefidari, H., Razmjoo, N. & Strand, M. (2014). An experimental study of combustion and emissions of two types of woody biomass in a 12-MW reciprocating-grate boiler, *Fuel*, Vol. 135 s. 120-129.

Sheng, C. & Azevedo, J.L.T. (2005). Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 28(5), s. 499-507.

Simula, J. Kemin miljardi-investointi olisi Äänekosken tehdasta tehokkaampi: "Edellyttäisi, että kauhean monia muita isoja volyyminlisäyksiä ei tulisi", Maaseudun Tulevaisuus, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 14.9.2018): <https://www.maaseuduntulevaisuus.fi/mets%C3%A4/artikkeli-1.283761>.

Skrifvars, B., Backman, R. & Hupa, M. (1998). Characterization of the sintering tendency of ten biomass ashes in FBC conditions by a laboratory test and by phase equilibrium calculations, *Fuel Processing Technology*, Vol. 56(1), s. 55-67.

Stanmore, B.R. (2004). The formation of dioxins in combustion systems, *Combustion and Flame*, Vol. 136(3), s. 398-427.

Timonen, L. Suomi on bioenergian suurvalta, Tilastokeskus, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 3.7.2018): https://www.stat.fi/artikkelit/2007/art_2007-04-18_004.html?s=0.

2030 climate and energy framework, European Commission, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 5.9.2018): https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_en.

Uusiutuvan energian käyttö ennätystasolla vuonna 2016, Tilastokeskus, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 3.9.2018): http://www.stat.fi/til/ehk/2016/ehk_2016_2017-12-08_tie_001_fi.html.

Vainio, E. (2014). Fate of Fuel-Bound Nitrogen and Sulfur in Biomass-Fired Industrial Boilers, dissertation, Åbo Akademi University. Report 14-01, 97 p. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-12-3010-3>.

Vakkilainen, E.K. (2017). 10 - Fluidized Bed Boilers for Biomass, in: Vakkilainen, E.K. (ed.), *Steam Generation from Biomass*, Butterworth-Heinemann, Oxford, United Kingdom, s. 211-236.

Valtioneuvoston asetus jätteen polttamisesta (2013). L 14.2.2013/151. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2013/20130151#Pidp446264256>.

Vamvuka, D. & Zografos, D. (2004). Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion, *Fuel*, Vol. 83(14), s. 2051-2057.

van der Drift, A. & Olsen, A. (1999). Conversion Of Biomass Prediction And Solution Methods For Ash Agglomeration And Related Problems, ECN Fuels Conversion & Environment ECN-C-99-090, Energy Research Centre of the Netherlands, Netherlands, 59 s. Saatavissa: <http://www.ecn.nl/docs/library/report/1999/c99090.pdf>.

Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K. & Vassileva, C.G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*, Vol. 89(5), pp. 913-933.

Vesanto, P. (2006). Jätteenpolton parhaan käytettävissä olevan tekniikan (BAT) vertailuasiakirjan käyttö suomalaisessa toimintaympäristössä, Suomen ympäristö 27, Suomen ympäristökeskus, Helsinki, 99 s. Saatavissa: <https://core.ac.uk/download/pdf/14927315.pdf>.

Vesanto, P., Hiltunen, M., Moilanen, A., Kaartinen, T., Laine-Ylijoki, J., Sipilä, K. & Wilén, C. (2007). Kierrätyspolttoaineiden ominaisuudet ja käyttö, VTT tiedotteita 2416, VTT, Espoo, 54 s. Saatavissa: <https://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2007/T2416.pdf>.

Visser, H.J.M. (2004). The influence of fuel composition on agglomeration behaviour in fluidised-bed combustion, ECN Biomass ECN-C--04-054, Energy Research Centre of the Netherlands, Netherlands, 42 s. Saatavissa: <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2004/c04054.pdf>.

Weber, R., Mancini, M., Schaffel-Mancini, N. & Kupka, T. (2013). On predicting the ash behaviour using Computational Fluid Dynamics, *Fuel Processing Technology*, Vol. 105, s. 113-128.

Werther, J., Saenger, M., Hartge, E.U., Ogada, T. & Siagi, Z. (2000). Combustion of agricultural residues, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 26(1), s. 1-27.

Williams, A., Jones, J.M., Ma, L. & Pourkashanian, M. (2012). Pollutants from the combustion of solid biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 38(2), s. 113-137.

Yao, H., Mkilaha, I.S.N. & Naruse, I. (2004). Screening of sorbents and capture of lead and cadmium compounds during sewage sludge combustion, *Fuel*, Vol. 83(7), s. 1001-1007.

Öhman, M., Nordin, A., Skrifvars, B., Backman, R. & Hupa, M. (2000). Bed Agglomeration Characteristics during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels, *Energy Fuels*, Vol. 14(1), s. 169-178.

LIITE A: KOEPOLTON SAVUKAASUMITTAUKSET

Taulukko 29. Savukaasujen keskiarvopitoisuudet ensimmäisen mittausjakson aikana

Kohde		Typen oksidit (NO _x , NO ₂ :na)	
Hiukkasnäytteitä	1, 2, 3	Pitoisuus (ppm, kuiva)	78 ± 7
Päivämäärä	19.12.2017	Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	83 ± 7
Kellonaika	10:00–16:00	Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	129 ± 11
Mittauskohde	KPA	Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	161 ± 14
Prosessin tila	Koepoltto	Ominaispäästö (mg/MJ)	59 ± 5
Poistokaasu		Päästö (kg/h)	5,0 ± 1,2
Kanavan lämpötila (°C)	154 ± 4	Rikkidioksidi (SO₂)**	
Savukaasun kosteus (v-%)	19,5 ± 1,2	Pitoisuus (ppm, kuiva)	< 1
Virtausnopeus (m/s)	8,4 ± 1,9	Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	< 2
Tilavuusvirta (m ³ /s, tositila)	16,9 ± 3,9	Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	< 3
Tilavuusvirta (m ³ n/s, kostea)	10,8 ± 2,5	Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	< 4
Tilavuusvirta (m ³ n/s, kuiva)	8,7 ± 2,0	Ominaispäästö (mg/MJ)	< 1
Tilavuusvirta (m ³ n/h, kuiva)	31 250 ± 7 260	Päästö (kg/h)	< 0,11
Hiukkaset		TOC (propaniekvivalenttia)	
Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	2,7 ± 0,3	Pitoisuus (ppm, kuiva)	1 ± 1
Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	4,2 ± 0,4	Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	1 ± 1
Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	5,2 ± 0,5	Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	2 ± 1
Ominaispäästö (mg/MJ)	1,9 ± 0,2	Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	2 ± 1
Päästö (kg/h)	0,16 ± 0,04	Ominaispäästö (mg/MJ)	1 ± 1
Happi (O₂)		Päästö (kg/h)	0,06 ± 0,02
Pitoisuus (v-%, kostea)	4,4 ± 0,4	Kloorivety (HCl)	
Pitoisuus (v-%, kuiva)	5,5 ± 0,5	Pitoisuus (ppm, kuiva)	2,8 ± 0,8
Hiilidioksidi (CO₂)		Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	1,4 ± 0,4
Pitoisuus (v-%, kostea)	12,2 ± 1,1	Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	1,8 ± 0,5
Pitoisuus (v-%, kuiva)	15,2 ± 1,4	Ominaispäästö (mg/MJ)	0,65 ± 0,19
Hiilimonoksidi (CO)		Päästö (g/h)	56 ± 21
Pitoisuus (ppm, kuiva)	87 ± 5	Fluorivety (HF)**	
Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	56 ± 3	Pitoisuus (ppm, kuiva)	< 0,15
Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	88 ± 5	Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	< 0,14
Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	109 ± 6	Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	< 0,17
Ominaispäästö (mg/MJ)	40 ± 3	Ominaispäästö (mg/MJ)	< 0,063
Päästö (kg/h)	3,4 ± 0,8	Päästö (g/h)	< 5,4
* Tulos ei ole akkreditoinnin piirissä			
** Tulos alle akkreditoidun mittausalueen, laskettu määrittäysrajan pitoisuudella			
Normaalitila (n) on 0 °C, 101,3 kPa			
Tuloksia ei ole redusoitu hapen suhteen			

Taulukko 30. Savukaasujen keskiarvopitoisuudet toisen mittausjakson aikana 80 % tehotasolla

Kohde		Typen oksidit (NO _x , NO ₂ :na)	
Hiukkasnäytteitä	1, 2, 3	Pitoisuus (ppm, kuiva)	97 ± 8
Päivämäärä	20.12.2017	Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	101 ± 9
Kellonaika	8:20-12:40	Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	160 ± 14
Mittauskohde	KPA	Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	199 ± 17
Prosessin tila	Max 80%	Redusoitu pitoisuus (mg/m ³ n)	187 ± 17
Poistokaasu		Ominaispäästö (mg/MJ)	71 ± 6
Kanavan lämpötila (°C)	160 ± 4	Päästö (kg/h)	5,2 ± 1,3
Savukaasun kosteus (v-%)	19,4 ± 1,2	Rikkidioksidi (SO₂)**	
Virtausnopeus (m/s)	7,1 ± 1,7	Pitoisuus (ppm, kuiva)	2 ± 1
Tilavuusvirta (m ³ /s, tositila)	14,2 ± 3,4	Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	4 ± 2
Tilavuusvirta (m ³ n/s, kostea)	9,0 ± 2,2	Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	6 ± 3
Tilavuusvirta (m ³ n/s, kuiva)	7,2 ± 1,7	Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	7 ± 3
Tilavuusvirta (m ³ /h, kuiva)	26 030 ± 6 260	Redusoitu pitoisuus (mg/m ³ n)	7 ± 3
Hiukkaset		Ominaispäästö (mg/MJ)	3 ± 1
Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	1,2 ± 0,4	Päästö (kg/h)	0,19 ± 0,10
Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	1,9 ± 0,7	TOC (propaniekvivalenttia)	
Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	2,3 ± 0,9	Pitoisuus (ppm, kuiva)	1 ± 1
Redusoitu pitoisuus (mg/m ³ n)	2,2 ± 0,8	Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	1 ± 1
Ominaispäästö (mg/MJ)	0,84 ± 0,32	Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	2 ± 1
Päästö (kg/h)	0,06 ± 0,03	Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	2 ± 1
Happi (O₂)		Redusoitu pitoisuus (mg/m ³ n)	2 ± 1
Pitoisuus (v-%, kostea)	4,1 ± 0,4	Ominaispäästö (mg/MJ)	1 ± 1
Pitoisuus (v-%, kuiva)	5,1 ± 0,4	Päästö (kg/h)	0,05 ± 0,01
Hiilidioksidi (CO₂)		Kloorivety (HCl)	
Pitoisuus (v-%, kostea)	12,5 ± 1,1	Pitoisuus (ppm, kuiva)	5,1 ± 1,4
Pitoisuus (v-%, kuiva)	15,5 ± 1,4	Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	2,6 ± 0,7
Hiilimonoksidi (CO)		Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	3,2 ± 0,9
Pitoisuus (ppm, kuiva)	35 ± 2	Redusoitu pitoisuus (mg/m ³ n)	3,0 ± 0,9
Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	22 ± 1	Ominaispäästö (mg/MJ)	1,1 ± 0,3
Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	35 ± 2	Päästö (g/h)	83 ± 31
Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	44 ± 2	Fluorivety (HF)**	
Redusoitu pitoisuus (mg/m ³ n)	41 ± 3	Pitoisuus (ppm, kuiva)	< 0,17
Ominaispäästö (mg/MJ)	16 ± 1	Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	< 0,16
Päästö (kg/h)	1,1 ± 0,3	Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	< 0,20
		Redusoitu pitoisuus (mg/m ³ n)	< 0,19
		Ominaispäästö (mg/MJ)	< 0,070
		Päästö (g/h)	< 5,1
* Tulos ei ole akkreditoinnin piirissä			
** Tulos alle akkreditoidun mittausalueen, laskettu määrittäysrajan pitoisuudella			
Normaalitila (n) on 0 °C, 101,3 kPa			
Redusoidut pitoisuudet 6 v-% happipitoisuudella			

Taulukko 31. Savukaasujen keskiarvopitoisuudet toisen mittausjakson aikana 60 % tehotasolla

Kohde		Hiilimonoksidi (CO)	
Hiukkasnäytteitä	1, 2	Pitoisuus (ppm, kuiva)	34 ± 2
Päivämäärä	20.12.2017	Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	22 ± 1
Kellonaika	12:51-14:20	Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	34 ± 2
Mittauskohde	KPA	Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	42 ± 2
Prosessin tila	Min 60%	Redusoitu pitoisuus (mg/m ³ n)	41 ± 3
Poistokaasu		Ominaispäästö (mg/MJ)	15 ± 1
Kanavan lämpötila (°C)	154 ± 4	Päästö (kg/h)	1,0 ± 0,3
Savukaasun kosteus (v-%)	18,9 ± 1,1	Typen oksidit (NO_x, NO₂:na)	
Virtausnopeus (m/s)	6,4 ± 1,6	Pitoisuus (ppm, kuiva)	104 ± 9
Tilavuusvirta (m ³ /s, tositila)	12,8 ± 3,2	Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	111 ± 10
Tilavuusvirta (m ³ n/s, kostea)	8,2 ± 2,0	Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	172 ± 15
Tilavuusvirta (m ³ n/s, kuiva)	6,7 ± 1,7	Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	213 ± 18
Tilavuusvirta (m ³ n/h, kuiva)	23 950 ± 5 940	Redusoitu pitoisuus (mg/m ³ n)	203 ± 19
Hiukkaset		Ominaispäästö (mg/MJ)	77 ± 7
Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	0,62 ± 0,39	Päästö (kg/h)	5,1 ± 1,3
Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	0,97 ± 0,61	Rikkidioksidi (SO₂)**	
Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	1,2 ± 0,8	Pitoisuus (ppm, kuiva)	1 ± 1
Redusoitu pitoisuus (mg/m ³ n)	1,1 ± 0,7	Pitoisuus (mg/m ³ , tositila)	2 ± 2
Ominaispäästö (mg/MJ)	0,43 ± 0,27	Pitoisuus (mg/m ³ n, kostea)	3 ± 3
Päästö (kg/h)	0,03 ± 0,02	Pitoisuus (mg/m ³ n, kuiva)	4 ± 3
Happi (O₂)		Redusoitu pitoisuus (mg/m ³ n)	3 ± 3
Pitoisuus (v-%, kostea)	4,3 ± 0,4	Ominaispäästö (mg/MJ)	1 ± 1
Pitoisuus (v-%, kuiva)	5,3 ± 0,5	Päästö (kg/h)	0,09 ± 0,08
Hiilidioksidi (CO₂)		Redusoitu pitoisuus (mg/m ³ n)	3 ± 3
Pitoisuus (v-%, kostea)	12,3 ± 1,1		
Pitoisuus (v-%, kuiva)	15,2 ± 1,4		
* Tulos ei ole akkreditoinnin piirissä			
** Tulos alle akkreditoidun mittausalueen, laskettu määrittäysrajan pitoisuudella			
Normaalitila (n) on 0 °C, 101,3 kPa			
Redusoidut pitoisuudet 6 v-% happipitoisuudella			

Taulukko 32. Raskasmetallien keskiarvopitoisuudet toisen mittausjakson aikana 80 % tehotasolla

Klo 8:40-10:40	Pitoisuus ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$)	Päästö (g/h)
Elohopea	$0,744 \pm 0,24$	$0,0193 \pm 0,0063$
Cd+Tl	$0,234 \pm 0,22$	$0,0061 \pm 0,0057$
RM muut*	$48,0 \pm 11,2$	$1,2 \pm 0,29$
*As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb ja V		

Metalli	Yhteensä ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$)	Päästö (g/h)
Antimoni	$0,617 \pm 0,26$	$0,0160 \pm 0,0068$
Arseeni	$2,03 \pm 0,81$	$0,0525 \pm 0,021$
Elohopea	$0,744 \pm 0,24$	$0,0193 \pm 0,0063$
Kadmium	$0,150 \pm 0,059$	$0,00388 \pm 0,0015$
Koboltti	$< 0,332 \pm 0,11$	$< 0,00862 \pm 0,0028$
Kromi	$1,25 \pm 0,44$	$0,0325 \pm 0,011$
Kupari	$2,67 \pm 0,66$	$0,0691 \pm 0,017$
Lyijy	$19,4 \pm 7,3$	$0,503 \pm 0,19$
Mangaani	$21,6 \pm 8,3$	$0,560 \pm 0,22$
Nikkeli	$0,357 \pm 0,27$	$0,00925 \pm 0,0069$
Tallium	$0,0837 \pm 0,21$	$0,00217 \pm 0,0055$
Vanadiini	$0,110 \pm 0,21$	$0,00285 \pm 0,0056$
Normaalitila (n) on 0 °C, 101,3 kPa		

Taulukko 33. Raskasmetallien keskiarvopitoisuudet toisen mittausjakson aikana 60 % tehotasolla

Klo 13:58-15:58	Pitoisuus ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$)	Päästö (g/h)
Elohopea	$0,456 \pm 0,15$	$0,0143 \pm 0,0058$
Cd+Tl	$0,233 \pm 0,17$	$0,0073 \pm 0,0056$
RM muut*	$53,3 \pm 10,9$	$1,7 \pm 0,42$
*As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb ja V		

Metalli	Yhteensä ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$)	Päästö (g/h)
Antimoni	$0,612 \pm 0,25$	$0,0192 \pm 0,0090$
Arseeni	$2,07 \pm 0,81$	$0,0647 \pm 0,030$
Elohopea	$0,456 \pm 0,15$	$0,0143 \pm 0,0058$
Kadmium	$0,161 \pm 0,061$	$0,00503 \pm 0,0022$
Koboltti	$0,0421 \pm 0,082$	$0,00132 \pm 0,0026$
Kromi	$7,95 \pm 2,2$	$0,249 \pm 0,089$
Kupari	$2,59 \pm 0,70$	$0,0812 \pm 0,029$
Lyijy	$7,40 \pm 2,7$	$0,232 \pm 0,099$
Mangaani	$30,9 \pm 10$	$0,967 \pm 0,39$
Nikkeli	$1,64 \pm 0,44$	$0,0514 \pm 0,018$
Tallium	$0,0727 \pm 0,16$	$0,00228 \pm 0,0051$
Vanadiini	$0,0957 \pm 0,16$	$0,00300 \pm 0,0052$
Normaalitila (n) on 0 °C, 101,3 kPa		

Taulukko 34. Dioksiinien ja furaanien keskiarvopitoisuudet ensimmäisen mittausjakson aikana

PCDD/F 19.12.2017 10:00 - 19.12.2017 16:00			
Kongeneerit	Pitoisuus (pg/m³n)	Redusoimaton I-TEQ* (pg/m³n)	Päästö I-TEQ (ng/h)
2,3,7,8-TCDD	<5,19 ± 1,3	<5,19 ± 1,3	<163 ± 41
1,2,3,7,8-PeCDD	<5,19 ± 1,3	<2,59 ± 0,65	<81,3 ± 20
1,2,3,4,7,8,HxCDD	<5,19 ± 1,3	<0,519 ± 0,13	<16,3 ± 4,1
1,2,3,6,7,8,HxCDD	<5,19 ± 1,3	<0,519 ± 0,13	<16,3 ± 4,1
1,2,3,7,8,9,HxCDD	<5,19 ± 1,3	<0,519 ± 0,13	<16,3 ± 4,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<10,4 ± 2,6	<0,104 ± 0,026	<3,25 ± 0,81
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	<15,6 ± 3,9	<0,0156 ± 0,0039	<0,488 ± 0,12
2,3,7,8-TCDF	<5,19 ± 1,3	<0,519 ± 0,13	<16,3 ± 4,1
1,2,3,7,8-PeCDF	<5,19 ± 1,3	<0,259 ± 0,065	<8,13 ± 2,0
2,3,4,7,8-PeCDF	<5,19 ± 1,3	<2,59 ± 0,65	<81,3 ± 20
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<5,19 ± 1,3	<0,519 ± 0,13	<16,3 ± 4,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<5,19 ± 1,3	<0,519 ± 0,13	<16,3 ± 4,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<5,19 ± 1,3	<0,519 ± 0,13	<16,3 ± 4,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<5,19 ± 1,3	<0,519 ± 0,13	<16,3 ± 4,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<10,4 ± 2,6	<0,104 ± 0,026	<3,25 ± 0,81
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<10,4 ± 2,6	<0,104 ± 0,026	<3,25 ± 0,81
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	<15,6 ± 3,9	<0,0156 ± 0,0039	<0,488 ± 0,12
Summa A ng/m³n:	<0,125 ± 0,031	<0,015 ± 0,0038	<474 ± 120
Summa B ng/m³n:	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
* Pitoisuuksia ei redusoitu, koska koepolton happipitoisuus oli alle hapen standardipitoisuuden (6 v-%) savukaasuissa			
I-TEQ = Toksinen ekvivalentti			
Mittausepävarmuudet on laskettu määrittäjäajan epävarmuudella			

LIITE B: POLTTAINE- JA LENTOTUHKKA-ANALYYSIT

Taulukko 35. Polttoaineseoksen S/BIO polttoainenäytteen analyysitulokset

Suorite	Tulos
Kokonaiskosteus	43,2 m-%
Tuhkapitoisuus (550 °C)	3,5 m-% k.a.
Tuhkapitoisuus (815 °C)	3,1 m-% k.a.
S	0,04 m-% k.a.
C	50,5 m-% k.a.
H	6,1 m-% k.a.
N	0,35 m-% k.a.
Kalorimetrinen lämpöarvo MJ/kg	19,88 MJ/kg k.a.
Tehollinen lämpöarvo MJ/kg	18,55 MJ/kg k.a.
Tehollinen lämpöarvo MWh/t	5,153 MWh/t k.a.
Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa MJ/kg	9,47 MJ/kg
Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa MWh/t	2,631 MWh/t
As	16 mg/kg k.a.
Cd	0,12 mg/kg k.a.
Co	< 0,5 mg/kg k.a.
Cr	31 mg/kg k.a.
Cu	16 mg/kg k.a.
Hg	< 0,02 mg/kg k.a.
Mn	150 mg/kg k.a.
Ni	5,2 mg/kg k.a.
Pb	2,6 mg/kg k.a.
Sb	< 0,5 mg/kg k.a.
V	0,97 mg/kg k.a.
Zn	58 mg/kg k.a.

Taulukko 36. Polttoaineseoksen BIO polttoainenäytteen analyysitulokset

Suorite	Tulos
Kokonaiskosteus	36,8 m-%
Tuhkapitoisuus (550 °C)	1,6 m-% k.a.
Tuhkapitoisuus (815 °C)	1,3 m-% k.a.
Kalorimetrinen lämpöarvo MJ/kg	20,06 MJ/kg k.a.
Tehollinen lämpöarvo MJ/kg	18,71 MJ/kg k.a.
Tehollinen lämpöarvo MWh/t	5,197 MWh/t k.a.
Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa MJ/kg	10,92 MJ/kg
Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa MWh/t	3,033 MWh/t
As	0,57 mg/kg k.a.
Cd	0,21 mg/kg k.a.
Co	< 0,5 mg/kg k.a.
Cr	15 mg/kg k.a.
Cu	1,5 mg/kg k.a.
Hg	< 0,02 mg/kg k.a.
Mn	110 mg/kg k.a.
Ni	7,7 mg/kg k.a.
Pb	2,0 mg/kg k.a.
Sb	< 0,5 mg/kg k.a.
V	< 0,5 mg/kg k.a.
Zn	53 mg/kg k.a.

Taulukko 37. Ensimmäisen mittausjakson aikana otetun lentotuhkanäytteen pääalkuai-
neiden analyysitulokset

Alkuaine	Pitoisuus (m-% k.a.)
Alumiini, Al	2,4
Kalsium, Ca	21,4
Rauta, Fe	1,7
Kalium, K	5,0
Magnesium, Mg	2,5
Fosfori, P	1,0
Pii, Si	8,4
Titaani, Ti	0,65

LIITE C: TULIPESÄN LÄMPÖTILAMITTAUKSET

Taulukko 38. Tulipesän lämpötilamittauksen tulokset kahdella eri mittaussondin syvyydellä ensimmäisen mittausjakson aikana

Sondi 2 metriä sisässä (°C)	Sondi 2,5 metriä sisässä (°C)
860	840
842	870
835	885
838	895
850	891
855	900
866	915
868	
863	
860	
866	
872	
880	
883	
885	